

**Aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der
Ludwig-Maximilians-Universität München
Direktor: Prof. Dr. med. dent. Daniel Edelhoff**

**Verbundfestigkeit zwischen Polyetherketonketon und
anderen Kunststoffen in der zahnärztlichen Prothetik:
Eine in-vitro-Untersuchung**

**Dissertation
zum Erwerb des Doktorgrades der Zahnmedizin
an der Medizinischen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München**

**vorgelegt von
Marek Silla
aus Prešov**

2018

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Berichterstatterin: PD Dr. rer. biol. hum. Dipl. Ing. (FH) Bogna
Stawarczyk, MSc.

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Karin Huth
PD Dr. Andreas Fottner

Dekan: Prof. Dr. med. dent. Reinhard Hickel

Tag der mündlichen Prüfung: 14.03.2018

Meiner Familie

1.	Einleitung	1
2.	Literaturübersicht	3
2.1.	Polyaryletherketone	3
2.1.1.	Polyetherketonketon (PEKK)	6
2.1.1.1.	Untersuchungen zur Dauerbruchlast	9
2.1.1.2.	Untersuchungen zur Retention	10
2.2.1.3.	Untersuchungen zur Verbundfestigkeit	10
2.2.1.4.	Untersuchungen zu optischen Eigenschaften	10
2.2.	Oberflächenmodifikationen	11
2.2.1.	Einfluss von abrasiven Strahlmitteln auf die Oberfläche	11
2.2.2.	Einfluss vom Plasma auf die Oberfläche	12
2.3.	Adhäsivsysteme	13
2.4.	Opaker	14
2.5.	Verblendkomposite	15
2.6.	Prothesenkunststoffe	18
2.7.	Verbundfestigkeitsmessung	20
2.7.1.	Zugversuch	20
2.7.2.	Scherversuch	21
2.7.3.	Mikro- und Makroverbundversuch	22
2.7.4.	Kronenabzugversuch	23
2.7.5.	Drei-Punkt-Biegeversuch (Schwickerath)	23
2.7.6.	Abscherversuch nach Schmitz-Schulmeyer	24
2.8.	Künstliche in-vitro Alterung	25
2.8.1.	Lagerungsmedien	25
2.8.2.	Thermolastwechsel	26
2.8.3.	Mechanische Alterung	26
3.	Ziel der Dissertation	27
4.	Material und Methoden	28
4.1.	Versuchsaufbau	28
4.2.	Herstellung der PEKK-Prüfkörper	30
4.3.	Methoden zur Oberflächenvorbehandlung	32
4.4.	Das verwendete Plasmagerät	33
4.5.	Rauhigkeitsmessung	34

4.6.	Applikation der verschiedenen Kunststoffe	35
4.7.	Wasserlagerung und künstliche Alterung.....	37
4.8.	Messung der Verbundfestigkeit.....	38
4.9.	Analyse der Bruchbilder.....	39
4.10.	Statistische Auswertung	39
5.	Ergebnisse	41
6.	Diskussion	58
7.	Zusammenfassung	68
8.	Schlussfolgerung	69
9.	Literaturverzeichnis.....	70
10.	Anhang	82
10.1.	Abbildungsverzeichnis	82
10.2.	Tabellenverzeichnis.....	83
11.	Danksagung	84
12.	Erklärung an Eides Statt.....	85

1. Einleitung

Ästhetik ist in der Zahnmedizin ein zunehmend wichtiges Thema. Insbesondere in ästhetisch sichtbaren Bereichen, aber auch im Seitenzahnbereich kommen vermehrt zahnfarbene Restaurationen zum Einsatz. Probleme entstehen, wenn beim Patienten aus wirtschaftlichen Gründen oder aufgrund Allergien keines der herkömmlichen Materialien, wie Metalllegierungen, Keramik oder deren Kombination zum Einsatz kommen können.

Aus diesem Grund werden Hochleistungspolymere wie Polyaryletherketone (PAEK) dank ihren mechanischen und physikalischen Eigenschaften sowie Biokompatibilität [1, 2] vermehrt in der Zahnmedizin verwendet. PAEK sind in einigen Sparten der Automobilindustrie, Luft- und Raumfahrttechnik schon seit Jahren etabliert. Auch in medizinischen Bereichen werden PAEK-Werkstoffe beispielsweise als Knochenersatzmaterial benutzt [3]. Die chemische Struktur von PAEK-Werkstoffen gewährleistet eine hohe Festigkeit, Steifigkeit sowie Hydrolysebeständigkeit [1, 4, 5]. Im Vergleich zu dem gängigen Prothesenkunststoff auf Polymethylmethacrylatbasis (PMMA) oder Kompositen auf Dimethacrylatbasis (DMA) ist in PAEK-Werkstoffen kein Restmonomer evaluierbar, welches zu allergischen Reaktionen führen kann [6].

Auf Molekularebene bestehen PAEK aus einer Kette von aromatischen Grundgerüsten, 1,4-Phenylen-Einheiten, verbunden durch funktionelle Keto- und Ethergruppen [7]. Allerdings unterscheiden sich die mechanischen Eigenschaften der unterschiedlichen Vertreter dieser Gruppe in Abhängigkeit des Verhältnisses von Keton- zu Ethergruppen [1, 5]. Je größer die Anzahl von Keton- zu Ethergruppen, umso steifer ist das Material, und die Glasübergangs- und Schmelztemperatur sind höher [8-10]. Dies führt zu Modifikationen wie Polyetheretherketon (PEEK) oder Polyetherketonketon (PEKK). Allerdings ist die Farbe dieser Materialien ein Nachteil für die Ästhetik, weshalb diese zumindest in ästhetisch sichtbaren Bereichen verblendet werden müssen. Dafür ist ein stabiler Verbund zwischen Gerüst- und Verblendmaterialien von größter Bedeutung. Die Literatur verschafft einen Überblick über Verbundfestigkeitsmessungen von PAEK zu Verblend- und Befestigungskompositen, Verbund zum Prothesenkunststoff auf PMMA-Basis wurde aber bisher nicht untersucht [11-19].

In dieser Untersuchung wurde die Verbundfestigkeit zwischen PEKK und zwei Verblendkunststoffen auf DMA-Basis und einem Kunststoff auf PMMA-Basis getestet. Dabei

wurde die PEKK-Oberfläche unterschiedlich vorbehandelt. Jeder der Prüfkörper wurde korundgestrahlt, um eine mikromechanische Retention zu erzielen. Zusätzlich dazu wurde Oberflächenbehandlung mit Kaltplasma bei einem Teil der Prüfkörper angewandt. Außerdem wurden unterschiedliche Adhäsivsysteme benutzt; der Einfluss einer zusätzlichen Schicht eines dünnflüssigen Opakers wurde ebenfalls untersucht. Die Verblendkunststoffe auf DMA-Basis wiesen unterschiedliche Viskositäten auf. Der Zugversuch erfolgte initial und nach der thermischen Alterung. Als Kontrollgruppe wurde eine Gruppe ohne Oberflächenvorbehandlung benutzt.

2. Literaturübersicht

2.1. Polyaryletherketone

Polyaryletherketone (PAEK) ist eine relativ neue Gruppe der Hochleistungsthermoplaste. Die Biokompatibilität von PAEK-Werkstoffen ist bereits seit vielen Jahren bewiesen [20], seitdem wurden PAEK-Werkstoffe zunehmend für Implantate in der Traumatologie sowie als orthopädische und Wirbelsäulenimplantate angewandt [1, 5]. Dank dem Fortschritt der Technologie in diesem Gebiet werden PAEK-Werkstoffe auch im zahnmedizinischen Bereich mit steigender Beliebtheit zum Einsatz gebracht: einerseits als Gerüst für Kronen und Brücken [21, 22], als Prothesenbasen [23] und Prothesenklammern [24], zum anderen auch als Implantat-Abutement [16, 25] und Teleskope [26, 27]. Ebenso können alle NEM-Indikationen im distalen Seitenzahnbereich mit Onlays und Vollkronen aus PAEK versorgt werden [3]. Abbildung 1 zeigt unterschiedliche Darreichungsformen von PAEK in der Zahnmedizin.

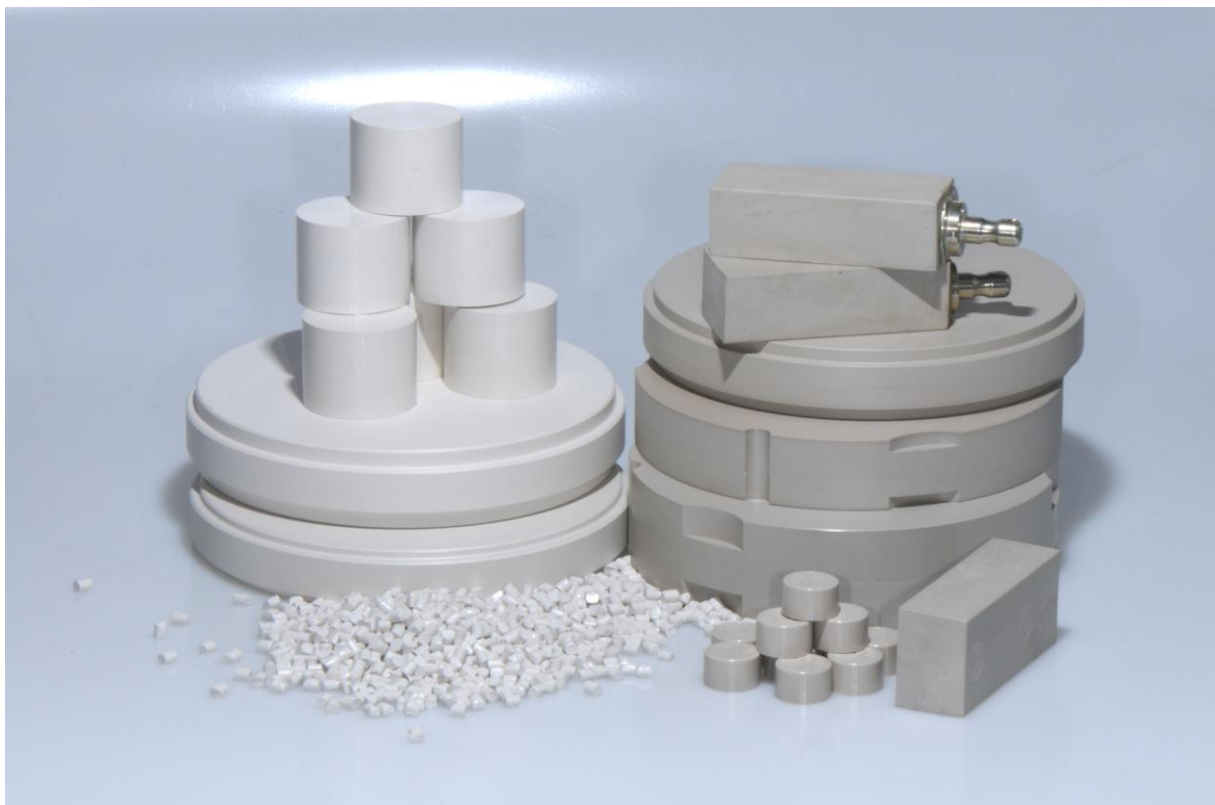


Abbildung 1 – Darstellung verschiedener Darreichungsformen von PAEK in der Zahnmedizin: Presspellets und unterschiedliche CAD/CAM-Rohlinge

Auf Molekularebene bestehen PAEK aus einer Kette aromatischer Grundgerüste, verbunden mit funktionellen Keton- und Ethergruppen [7]. Die chemische Struktur von polyaromatischen Ketonen gewährleistet Stabilität bei hohen Temperaturen (über 300 °C), hohe Beständigkeit gegen chemische Reize, ultraviolette wie radioaktive Strahlung und günstige Röntgentransluzenz [28], sowie Kompatibilität mit vielen Verstärkungsmitteln (wie z.B. Titandioxid). Zudem besitzen die Werkstoffe dank ihrer chemischen Struktur hohe Festigkeit, Steifigkeit und Hydrolysebeständigkeit [1, 4, 5]. All diese Eigenschaften wirken sich unter anderem für Luft- und Raumtechnik sehr attraktiv aus [7, 29], sind aber auch wichtig für das Gebiet der Medizintechnik. Dank der Anordnung und Länge der Verstärkungsfasern kann das E-Modul an verschiedene Werte, wie zum Beispiel an den der Knochenkortikalis (18 GPa), angepasst werden [30]. Prinzipiell gibt es mehrere Möglichkeiten der Herstellung von PAEK-Werkstoffen. In der Regel beschränkt man sich aber auf zwei Vorgehensweisen: die elektrophile Alkylierung, bei der Ether- über Keton-Gruppen verbunden werden (Friedel-Crafts-Alkylierung), und die von der Firma ICI (Imperial Chemical Industries, London) im Jahr 1977 patentierte Vorgehensweise über eine nukleophile Verdrängungsreaktion (Abbildung 2) [1]. Diese Verfahrensweise bedient sich unterschiedlicher Bisphenole und ermöglicht so eine Herstellung von PAEK mit verschiedenen Eigenschaften [31, 32]. Daraus entstanden schließlich unterschiedliche Variationen wie z.B. PEK, PEEK, PEECK, PEEKK, PEKK oder PEKEKK. Im Bereich der Zahnmedizin finden vor allem Polyetheretherketon (PEEK) und Polyetherketonketon (PEKK) Anwendung.

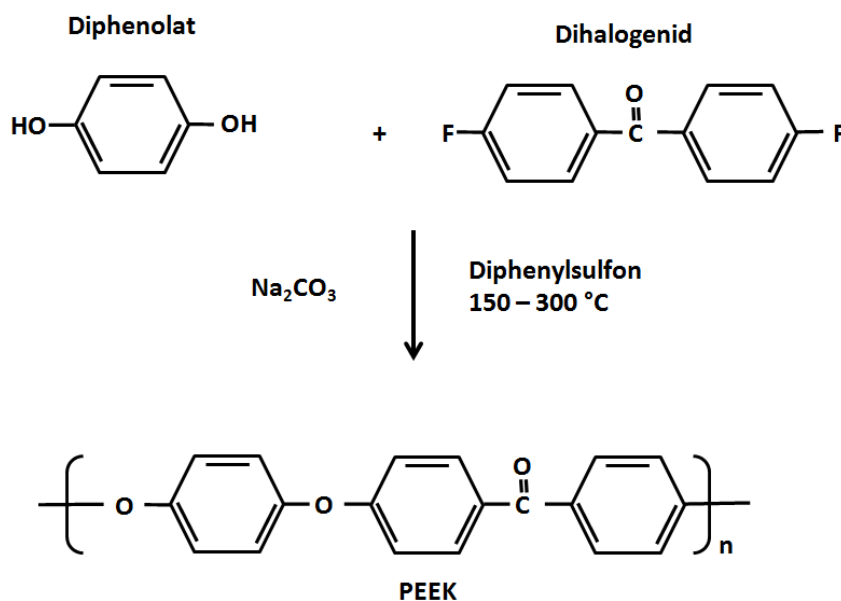


Abbildung 2 – Nukleophile Verdrängungsreaktion bei der Herstellung von PEEK [33]

Die elektrophile Alkylierung wird auch Friedel-Crafts-Alkylierung genannt. Schon im Jahr 1962 berichtete die Firma DuPont (Wilmington, USA) über eine erfolgreiche Synthese der vollständig aromatischen Polyetherketonketone (PEKK) mittels einer Friedel-Crafts-Alkylierung. In dieser komplexen Reaktion wurde Isophthalsäuredichlorid, bzw. Terephthalsäuredichlorid mit Diphenylether kondensiert, wobei Nitrobenzol als Lösungsmittel und Aluminiumtrichlorid als Katalysator benutzt wurden (Abbildung 3) [34]. Dabei entstanden allerdings nur niedermolekulare Polymere (inhärente Viskosität ~ 0,18 dL/g). Im Jahre 1964 verkündete die Firma ICI in London eine erfolgreiche Synthese von Polyetherketon (PEK) mittels Selbstkondensation von p-Phenoxybenzoylchlorid, wobei Methylenchlorid als Lösungsmittel benutzt wurde ($IV \sim 0,5$ dL/g) [35]. Die durch Aluminiumchlorid katalysierte Polykondensation von Diphenylether mit einer Kombination von Terephthal- und Isophthalsäuredichlorid ist ein kostengünstiger Weg für die Herstellung von PAEK-Werkstoffen. Allerdings erfolgt diese Reaktion mit einem Überschuss von Aluminiumchlorid in nichtbasischen Lösungsmitteln, wie 1,2-Dichlorethan, Dichlormethen, o-Chlorobenzol [36]. Die Unlöslichkeit von Polymeren in diesen Lösungsmitteln limitiert damit die Herstellung von hochmolekularen Polymeren. Um die Stabilität zu verbessern, ist also eine Nachbehandlung durch ortho-Alkylierung oder Alkylierung der aromatischen Ketten notwendig [37].

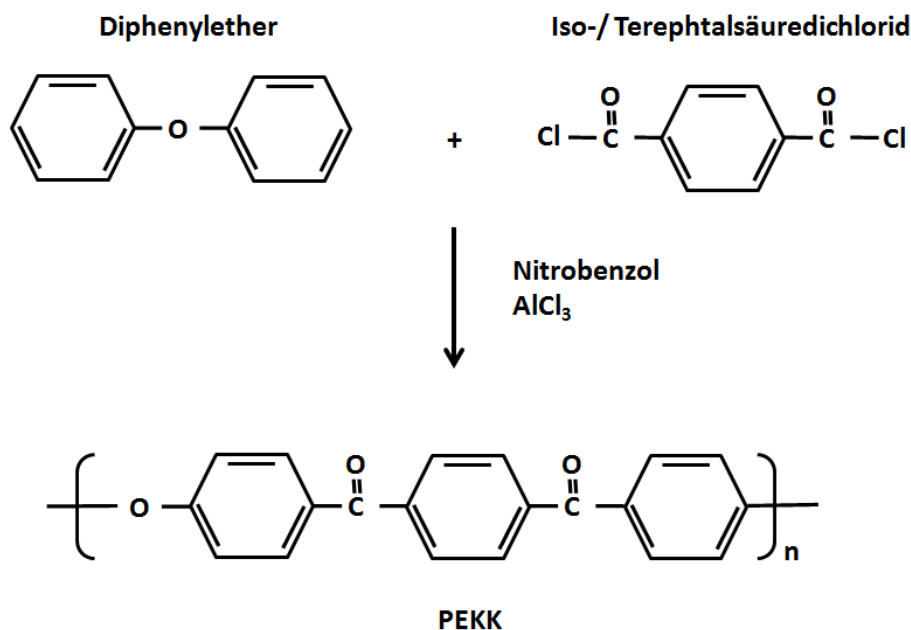


Abbildung 3 – Kondensationsreaktion bei der Herstellung von PEKK [34]

Untersuchungen zeigten, dass bei der Polymerisation mit einem Überschuss von Aluminiumchlorid unter Komplexbildung mit einer Lewis-Base wie Dimethylformamid (DMF), Lithiumchlorid oder Dimethylsulfon saubere, hochmolekulare Polymere entstehen. Diese sind schon bei oder unter der Raumtemperatur stabil [38, 39]. Als Beispiel kann man eine Herstellung von Polyetherketon (PEK) mit einer inhärenten Viskosität von 1,37 dL/g angeben. p-Phenoxybenzoyl wurde beim Überschuss von Aluminiumchlorid und Phenylether in Anwesenheit von DMF polymerisiert, was PEK seine Eigenschaften verleiht [40]. Alternativ kann Polyetherketonketon (PEKK) auch durch Kondensation von Isophthal- und/oder Terephthalsäuredichlorid mit isolierten Zwischenprodukten wie 4,4-Diphenoxyterephthalsäurephenon und 4,4-Diphenoxyisophthalsäurephenon hergestellt werden. Diese Verfahrensweise ergibt saubere hochmolekulare Polymere, vor allem in Anwesenheit von Aluminiumchlorid. Dieser PEKK-Kopolymer wurde auch von der Firma DuPont hergestellt und ist durch einfache Verarbeitung und hohe thermische Stabilität gekennzeichnet [41]. Auch Polyphosphorsäure kann als Lösungsmittel bei der Herstellung von hochmolekularen PAEK-Werkstoffen benutzt werden [42]. Die Überlegung dabei ist, dass die Säure die Polymere durch Protonierung der Carbonylgruppen auflöst und diese Herstellung somit ermöglicht [32]. Es wurden ebenso Verfahren mit starken Säuren entwickelt: zum einen mit Flusssäure (HF) als Lösungsmittel und Bortrifluorid (BF_3) als Katalysator [43] und zum anderen mit Trifluormethansulfonsäure als Katalysator für Carbonsäure mit aktiviertem Phenylether [44]. Diese beiden letztgenannten Möglichkeiten sind aber wegen ihrer schwierigen Reaktionsbedingungen und hohen Kosten für die Industrie eher uninteressant.

2.1.1. Polyetherketonketon (PEKK)

Polyetherketonketon (PEKK) ist ein semikristallines Hochleistungspolymer der PAEK-Familie – mit einer hohen Beständigkeit gegenüber Wärme, chemischen Reizen und mechanischen Belastungen [28, 45]. Die chemische Formel von PEKK ist in der Abbildung 4 zu sehen. Dieses semikristalline Polymer besteht aus zwei Phasen – einer amorphen und einer kristallinen Phase. Der kristalline Anteil hängt von der thermalen Verarbeitung ab. PEKK, genauso wie PEEK kann unterschiedlich verarbeitet werden: durch rechnerunterstütztes Konstruieren und Fertigung (CAD/CAM – Computer-aided design/ Computer-aided manufacturing) aus entsprechenden Rohlingen gefräst, oder presstechnisch mittels der dazu

passenden speziellen Pressöfen [1, 46]. Die jeweilige Verarbeitungsmethode wirkt sich allerdings auf die mechanischen Eigenschaften aus. Es wird davon ausgegangen, dass das Verhalten von PEKK dem Verhalten von PEEK ähnelt. Dabei zeigt eine Untersuchung, dass die gefrästen Brückenkonstruktionen durchaus höhere Bruchlastwerte aufweisen (2354 N) als die aus Granulat gepressten Brücken (1738 N) [47].

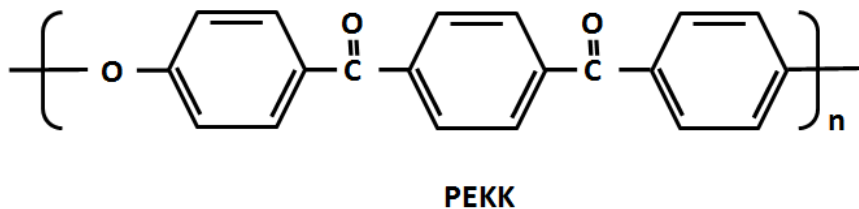


Abbildung 4 – Chemische Strukturformel von Polyetherketonketon (PEKK) [32]

Die technischen Daten von Polyetherketonketon und zwei Polyetheretherketonarten werden in Tabelle 1 angegeben (Herstellerangaben).

Tabelle 1 – physikalische Eigenschaften von PEKK und zwei Arten von PEEK (Herstellerangaben)

	PEKK (Pektkon, Cendres+Métaux)	PEEK (bioHPP, bredent)	PEEK (PEEK Optima, Juvora)
Druckfestigkeit in MPa	246	n.a.	118
Biegefestigkeit in MPa	200	>150	170
Biegemodul in GPa	5.0	n.a.	4.1
E-Modul in GPa	5.1	4	4
Zugfestigkeit in MPa	115	n.a.	100
Schmelzpunkt in °C	363	340	343
Dichte in g/cm ³	1.4	1.3	1.3
Wasseraufnahme in µg/mm ³	8.7	6.5	5
Löslichkeit in µg/mm ³	0.2	0.3	n.a.
Härte (DIN EN ISO 2039- 1) MPa	252	n.a.	n.a.

Durch Kondensation von Isophthal- und/oder Terephthalsäuredichlorid mit isolierten Zwischenprodukten wie 4,4-Diphenoxyterephthalsäurephenon und 4,4-Diphenoxyisophthalsäurephenon kann PEKK ebenso hergestellt werden. Diese Möglichkeit liefert saubere hochmolekulare Polymere, vor allem wenn Aluminiumchlorid (AlCl_3) bei der Reaktion anwesend ist. Dieses PEKK-Kopolymer wurde auch von der Firma DuPont hergestellt und ist durch einfache Verarbeitung und hohe thermische Stabilität gekennzeichnet [41]. Die Firma DuPont hat inzwischen ihre PEKK-Produktion für medizinische Zwecke abgebrochen [1]. Zur Zeit wird dieser Bereich von der Firma Oxford Performance Materials (OPM, South Windsor, USA) abgedeckt. Im dentalen Bereich hat sich die Firma Cendres+Métaux SA (Biel/Bienne, Schweiz) die exklusiven Rechte für festsitzende Versorgung bis zum Jahr 2028 gesichert und vertreibt den entsprechenden PEKK-Werkstoff unter dem Namen Pekkton®Ivory. Dieser wird zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften zusätzlich mit Titanoxid dotiert. Seit 2012 ist PEKK für den temporären [46, 48] und seit 2013 auch für den dauerhaften Zahnersatz [3] zugelassen. Dieser lässt sich durch einen Pressvorgang bzw. mittels CAD/CAM-Technologie verarbeiten. Allerdings muss man davon ausgehen, dass sich die mechanischen Eigenschaften und Stabilität des Materials während des Pressvorgangs, ähnlich wie beim PEEK, negativ verändern [47].

Die Firma OPM vertreibt PEKK-Werkstoff als Implantat-Material für den kranialen, spinalen und den Gesichtsbereich, wobei diese Implantate individuell mittels 3D-Drucktechnologie an jeden Patienten angepasst werden können. Laut Herstellerangaben ist PEKK-Werkstoff – unter dem Namen OXPEKK vertrieben – biokompatibel nach ISO-Normwerten: ISO 10993-3 (Prüfungen auf Gentoxizität, Karzinogenität und Reproduktionstoxizität), ISO 10993-5 (Prüfungen auf In-vitro-Zytotoxizität), ISO 10993-6 (Prüfungen auf lokale Effekte nach Implantationen), ISO 10993-10 (Prüfungen auf Irritation und Hautsensibilisierung), ISO 10993-11 (Prüfungen auf systemische Toxizität) und ISO 10993-18 (Chemische Charakterisierung von Werkstoffen).

Da PEEK-Werkstoff im Vergleich zu PEKK-Werkstoff wesentlich verbreiteter ist, gibt es zu PEKK entsprechend nur eine sehr begrenzte Anzahl an wissenschaftliche Untersuchungen. Allerdings wird PEKK im medizinischen Bereich benutzt. Untersuchungen zeigen, dass PEKK für orthopädische Implantate genutzt werden kann [49] und nur minimale Entzündungszeichen aufweisen [50].

2.1.1.1. Untersuchungen zur Dauerbruchlast

Die Dauerbruchlast von dreigliedrigen, mit Verblendkunststoff (SR Nexco, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) verblendeten Brücken und Einzelmolaren-Kronen wurde in Studien untersucht. Frakturen in der Verblendung bzw. Totalfrakturen der Restauration wurden dabei erst ab einer zyklischen Belastung von über 900 N festgestellt [48]. Folgende Untersuchungen bewiesen, dass die Stabilität der verblendeten (SR Nexco) PEKK-basierten Kronen über der Eigenstabilität der Zähne liegt. Dabei kam raus, dass die Stumpfmaterialeien von großer Bedeutung sind. Die PEKK-basierten Kronen überlebten die Dauerbruchlast von 750 N, wenn sie auf Stümpfen befestigt wurden, die aus Co-Cr-Legierung hergestellt wurden. Die auf menschlichen Zähnen befestigten Kronen überlebten bereits die Dauerbruchlast von 600 N aufgrund der Eigenfestigkeit der Zähne nicht [51, 52]. Zudem wurde das Finite-Elemente-Methode-simulierte biomechanische Verhalten von drei- und viergliedrigen PEKK-basierten Brücken geprüft. Dabei stellte sich heraus, dass das PEKK-Gerüst die Spannungen im Gerüst selbst reduzierte, wobei die Spannungen in der Verblendung erhöht wurden. Das Gerüstmaterial hatte dabei nur einen geringen Einfluss auf die Lastverteilung in dem umgebenen biologischen Gewebe. Die mechanischen Eigenschaften von PEKK demonstrierten somit, dass dieser im dentalen Bereich alternativ zu klassischen Gerüstmaterialien verwendet werden kann [53]. Bruchlast von PEKK- Molarenkronen wurde erforscht und mit NEM-Legierung- (Tilite V, Talladium Inc., USA) und Zirkonoxid-basierten Kronen (InCeram YZ, Vita Zahnfabrik, H.Rauter & Co. KG) identischer Geometrien verglichen. Alle Kronengerüste wurden mit Komposit (Vita VM LC, Vita Zahnfabrik) verblendet. Es resultierte, dass PEKK-Kronen eine signifikant höhere Bruchlast ($1939 \text{ N} \pm 227 \text{ N}$) aushalten können als die mit demselben Material verblendeten Zirkonoxid-Kronen ($1731 \text{ N} \pm 193 \text{ N}$), und dabei keinen signifikanten Unterschied zu den mit demselben Material verblendeten Metallkronen ($2100 \text{ N} \pm 0 \text{ N}$) aufwiesen. Allerdings muss man kritisch betrachten, dass die Prüfmaschine (Lloyd LRX universal testing machine, Ametek Inc., Berwyn USA) eine Kraft von maximal 2100N ausüben kann [54]. Die Stabilität von PEKK nach Feuchtigkeitseinfluss wurde ebenso dokumentiert. Dabei wurde festgestellt, dass nach einer 9-monatigen Wasserlagerung von PEKK (82,7 MPa initial bzw. 66,2 MPa gealtert) bei 50 °C die Biegefestigkeit keinen signifikanten Unterschied zu den Initialwerten betrug. Bei PEEK wurde hierbei bereits ein deutlicher Rückgang der Biegefestigkeit (98,6 MPa initial bzw. 29,7 MPa gealtert) beobachtet [55].

2.1.1.2. Untersuchungen zur Retention

Des Weiteren wurde beobachtet, dass die Retention der PEKK-basierten Prothesenklammern signifikant niedriger als die der CoCr-Klammern ist, aber dennoch für den klinischen Einsatz ausreichend ist. Dabei muss allerdings die Geometrie der Klammer unbedingt berücksichtigt werden: Um ausreichende klinische Retention (5 N – 10 N) zu gewährleisten, muss eine massivere Konstruktion der PEKK-Klammer erfolgen [24].

Das langfristige Retentionsverhalten von PEKK- (CM LOC, Cendres+Métaux) und Polyethylen-basierten (PE) Kunststofflocatoren (Locator, Zest Anchors, Escondido, Kalifornien, USA) für Hybridprothesen war ebenfalls Ziel der Forschung. Dabei wurde nachgewiesen, dass die PE-Matrize schon nach 5000 Ein- und Ausgliederungszyklen signifikant niedrigere Retentionskräfte aufwies als jene aus PEKK. Insgesamt 30000 Zyklen wurden durchgeführt. Für langfristige Anwendungen scheint somit die Kombination aus Titan-Patrize und PEKK-Matrize geeignet zu sein – auch bei Implantaten mit einer geeigneten Implantat-Achse [56].

2.2.1.3. Untersuchungen zur Verbundfestigkeit

Die Verbundfestigkeit zwischen zwei unterschiedlichen Arten von PEKK-Werkstoff bzw. faserverstärktem PEEK und Befestigungskomposit (Multicore Flow, Ivoclar Vivadent) nach unterschiedlichen Oberflächenvorbehandlungen wurde in der Vergangenheit dokumentiert. Die Zugversuch-Ergebnisse wiesen signifikant höhere Werte bei PEEK (bis zu 23,6 MPa) auf, als bei beiden Arten von PEKK (bis zu 18,0 MPa bzw. 15,6 MPa). Dabei waren die Ergebnisse unabhängig von der Vorbehandlungs- oder Lagerungsart. Die Oberflächenvorbehandlung hatte einen signifikanten Einfluss auf die Verbundfestigkeit, wobei die besten Werte erreicht wurden, wenn mit Rocatec Soft (3M ESPE) silikatisiert, mit Monobond Plus (Ivoclar Vivadent) silanisiert und mit Luxatemp Glaze & Bond (DMG, Hamburg) vorbehandelt wurde [19].

2.2.1.4. Untersuchungen zu optischen Eigenschaften

Farbe und Transluzenz von Zirkonoxid (InCeram YZ, Vita Zahnfabrik) und PEKK-Werkstoff liegen im gleichen Wertebereich, wenn diese mit dem gleichen Komposit (Vita VM LC, Vita Zahnfabrik) verblendet sind. Es gab allerdings in einer Untersuchung signifikante

Unterschiede zwischen diesen beiden Gruppen und dem mit Keramik (Vita VM9, Vita Zahnfabrik) verblendetem Zirkonoxid [57].

2.2. Oberflächenmodifikationen

2.2.1. Einfluss von abrasiven Strahlmitteln auf die Oberfläche

Das sogenannte Sandstrahlen bzw. Korundstrahlen dient dem Aufräumen von Oberfläche und somit der Vergrößerung von dieser. Auch dient dieses Verfahren einer besseren Benetzbarkeit und dank der entstandenen Unterschnitte verbessert sich auch die mechanische Retention [58]. Als Abrasionsmittel wird üblicherweise Aluminiumoxid (Al_2O_3) in Form eines Korundsandes hergenommen. Dabei können die Partikel unterschiedlicher Größe sein und beim unterschiedlichen Druck appliziert bzw. gestrahlt werden [16, 19, 58-61]. Die Überlegenheit von 110 μm - zu 50 μm -großen Korundpartikeln in Bezug auf Oberflächenrauigkeit wurde in mehreren Untersuchungen bewiesen [13, 14, 21, 61]. Es wurde festgestellt, dass im Vergleich zum Ätzen der PEEK-Oberfläche mit Piranhasäure nur das Korundstrahlen (50 μm , 2 bar, 10 s) aufgrund einer ausreichenden mechanischen Verankerung verlässliche Verbundfestigkeit liefern kann [13]. Dass PEEK-Oberfläche durch eine abrasive Abstrahlung mit Al_2O_3 (50 μm , 2 bar, 10 s) im Vergleich zu Piranhasäure signifikant aufgeraut werden konnten, wurde in einer späteren Studie bestätigt [61]. Das steht im Gegensatz zu einer Untersuchung, die die Veränderungen der PEEK-Oberfläche nach Silikatisieren, Korundstrahlen und Ätzen untersucht und dokumentiert hat. In dieser Studie war ersichtlich, dass es zu keinem signifikanten Anstieg der Werte nach Korundstrahlen (50 μm , 2 bar; 120 μm , 2,8 bar) und Silikatisieren (30 μm) kam. Anschließend wurde im Abscherversuch festgestellt, dass die Rauigkeitswerte bei der Verbundfestigkeit initial eine wichtigere Rolle spielten, als nach der künstlichen Alterung, bei welcher der Einfluss von Adhäsivsystemen an Wichtigkeit zunahm [14].

Auch wurden Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop hergestellt. Es stellte sich dar, dass bei größeren 110 μm -Partikeln ein auffälligeres, gröberes Muster als bei kleineren Partikeln zu erkennen war [16, 58].

Wenn die Korund-Partikel mit Siliziumdioxid (SiO_2 bzw. Kieselsäure) beschichtet werden, wird dieses Verfahren als Silikatisieren bezeichnet. Beim Aufprall solcher Partikel wird eine SiO_2 -Schicht auf der Oberfläche hinterlassen. Dank darauf folgender Behandlung dieser Oberfläche mit Silan wird ein chemischer Verbund zwischen der anorganischen silikatisierten Oberfläche und organischem Kunststoff ermöglicht. Die Rauigkeit und Muster sind allerdings von der Größe der Partikel und nicht von der Beschichtung abhängig [14, 16, 21].

2.2.2. Einfluss vom Plasma auf die Oberfläche

Plasma ist ein teilweise ionisiertes Gas mit Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen wie Atomen, Molekülen und Radikalen. Es wird oft als vierter Aggregatzustand bezeichnet [62]. Plasmen können zum Beispiel durch Radio-, Mikrowellenfrequenzen oder Hochspannung erzeugt werden [63]. Es wird schon lange für die Sterilisation von medizinischen Geräten, Verpackungen in der Lebensmittelindustrie, Implantate oder Blutkoagulation benutzt [64-69]. Es werden zwei Arten von Plasma unterschieden: warmes und kaltes Plasma.

Als kaltes Plasma wird ein Plasma bezeichnet, das zum Zeitpunkt der Applikation nicht wärmer als 40 °C ist [63]. Zu den Geräten, die kaltes Plasma produzieren können, gehören zum Beispiel das dielektrische Barrierenentladungsgerät [70, 71], der Atmosphärendruck-Plasma-Strahl [72], die Plasmanadel [73] und der Plasmastift [74, 75]. Bei all diesen Geräten wird das Prozessgas zwischen zwei Elektroden nach Energiezufuhr ionisiert und das Plasma entsteht [76]. Als Prozessgas wird Helium, Argon, Stickstoff, ein Gemisch aus Helium und Sauerstoff (Heliox) oder Luft benutzt [62, 76].

Studien zeigen, dass kaltes Plasma zum Beseitigen von mehreren Bakterienarten im Biofilm [77-81] sowie in den Wurzelkanälen [82, 83] zur Anwendung kommen kann. Beim sogenannten Zahnbleaching wird kaltes Plasma zusammen mit anderen Mitteln wie z.B. Wasserstoffperoxid oder Carbamidperoxid verwendet, um die Effektivität zu erhöhen [84-87]. Auch ein Versuch, den Plasmastrahl als Zahnbürste zu benutzen ist bereits erfolgt. Allerdings werden weitere Studien in diesem Gebiet benötigt [76, 88]. Einige Studien zeigen zudem, dass sich die Verbundfestigkeit zwischen Dentin und Adhäsiv [89], bzw. zwischen Glasfaserstift und Komposit [90], nach Plasmaverfahren erhöht hat. Eine nachgewiesene Hydrophilierung der Materialoberflächen könnte ein Grund dafür sein [91].

Es wurden positive Effekte auf Verbundfestigkeitswerte zu PEEK nach Vorbehandlung mit Atmosphärendruckplasma nachgewiesen. Dabei verbesserte sich die freie Oberflächenenergie

und somit die Benetzbarkeit der Oberfläche und adhäsive Eigenschaften. Anschließend wurden vermehrt kohäsive Brüche beobachtet [92]. Auch wurden Veränderung der PEEK-Oberfläche im Sinne von Ablagerungen, Rissen und Rillen beobachtet, welche für mikromechanische Retention nützlich sein könnten [60]. Chemisch betrachtet wird die Oberfläche mittels Plasma aktiviert, indem bei einigen Polymeren funktionelle Gruppen wie C=O oder –OH gebildet werden [90]. In einer anderen Untersuchung wurden signifikant höhere Verbundfestigkeitswerte nach einer Vorbehandlung mit Heliumplasma dokumentiert. Dazu waren einem MMA/Butyl-pthalyl-butyl-glykolat (BPBG)-haltigen bzw. einem DMA/Phosphorsäureester/Phosphonester-haltigen Adhäsivsystem Amino-Gruppen in Form von Glycin zugefügt worden. Allerdings konnten die Verbünde nach der thermischen Alterung ihre Stabilität nicht behalten [93].

Im Gegenteil dazu wurde trotz unterschiedlicher Prozessgase und Drucke in der nächsten Studie keine signifikante Erhöhung der Verbundfestigkeitswerte nach Vorbehandlung mit kaltem Plasma beobachtet. Hierbei wurde der Verbund von selbstadhäsiven Befestigungsmaterialien zu korundgestrahlter PEEK-Oberfläche untersucht [18]. In einer anderen Untersuchung wurde ähnliches Verhalten beschrieben, dabei wurden PEEK-Brückengerüste mit kaltem Plasma und Helium als Prozessgas vorbehandelt [94]. In einer weiteren Studie hatte Argon-Plasma-Vorbehandlung sogar einen negativen Effekt auf Verbundfestigkeit zu PMMA-Oberfläche. Die freie Oberflächenenergie stieg, ähnlich wie bei PEEK auch [95].

2.3. Adhäsivsysteme

Um den Erfolg einer Restauration gewährleisten zu können, ist ein stabiler Verbund zwischen Gerüst- und Verblendmaterial notwendig [96, 97]. Um dies zu erreichen, müssen die mechanischen Eigenschaften der Gerüst- und Verblendmaterialien aufeinander abgestimmt sein [98]. Der Verbund zwischen diesen Gerüst- und Verblendmaterialien ist intraoral chemischen [99], thermischen [100] und mechanischen [101] Belastungen ausgesetzt. Allerdings hängt die Verbundfestigkeit auch von der Zusammensetzung der benutzten Komposite und dem Adhäsivsystem ab [19, 102].

Der Verbund zwischen Kompositen und herkömmlichen Gerüstmaterialien wie Metall [103-107], Silikatkeramik [108-114], Aluminiumoxidkeramik [115-119] oder Zirkonoxidkeramik

[120-125] ist teilweise über Jahrzehnte untersucht worden und gilt als erfolgreich, wenn alle Richtlinien eingehalten werden. Für PAEK-Werkstoffe sind die Adhäsivsysteme bei PEEK deutlich besser untersucht und dokumentiert als bei PEKK. Man kann allerdings davon ausgehen, dass die Ergebnisse bei PEKK ähnliche Resultate aufweisen. Bei PEEK lieferten visio.link (bredent) und Signum PEEK Bond (Heraeus Kulzer) die höchsten Verbundfestigkeiten und erwiesen sich damit als Adhäsivsystem am geeignetsten [11-13, 18, 59, 126]. Adhäsivsysteme, die das Lösungsmittel Pentaerythritriacrylat (PETIA), Methyl-Methacrylate-Monomere (MMA) und Dimethacrylate (DMA) enthielten, lieferten somit die besten Ergebnisse. In einer Studie zu Verbundfestigkeiten von PEKK-Werkstoffen hat das MMA-haltige Adhäsivsystem nach Silikatisierung und Silanisierung ebenso höchste Ergebnisse erbracht. Mit dieser Kombination wurden Verbundfestigkeiten bis zu 26,6 MPa erzielt [19]. Da PEEK keine Metalloxide auf der Oberfläche hat, konnten Adhäsivsysteme auf 10-Methacryloyloxy-decyldihydrogenphosphat-Basis (10-MDP) keine ausreichende Verbundfestigkeit erzielen. Diese Oxide, wie beispielsweise bei Cobalt-Chrom-Molybdän-Legierung, sind in der Lage an die funktionelle Gruppen von 10-MDP-haltigen Adhäsivsystemen zu binden [13]. Das wurde auch in der Verbundfestigkeitsuntersuchung von PEEK zum provisorischen Kunststoff bestätigt. Es war zu beobachten, dass die MMA-haltigen Adhäsivsysteme auf einer korundgestrahlten PEEK-Oberfläche zu signifikant höheren Festigkeiten (15,0 MPa) führten als die mit Silan und MDP vorbehandelten PEEK-Oberflächen (4,3 MPa) [127]. Dies wurde auch in einer anderen Untersuchung bestätigt [13]. Ebenso konnten in einer Studie mit Phosphonester- und Phosphorsäureester-haltigen Adhäsivsystemen keine ausreichenden Festigkeitswerte erzielt werden [12]. Von großer Bedeutung ist also die Erkenntnis, dass die chemische Vorbehandlung für die Verbundfestigkeit zu dentalen Kunststoffen wichtiger ist als die makroretentive Oberflächenvorbehandlung [11].

2.4. Opaker

Als Opaker wird ein Kunststoff bezeichnet, dessen Aufgabe es ist, das Durchschimmern vom Gerüstmaterial zu verhindern. Dazu enthält dieser Kunststoff Pigmente, die eine hohe Opazität gewährleisten. Herstellerabhängig wird Opaker als Pulver-Flüssigkeit-System oder in einer pastösen Form benutzt und auch die Applikation unterscheidet sich von Hersteller zu

Hersteller. Bei den meisten Systemen muss nach Applikation der Opaker lichtpolymerisiert werden (Signum Opaque, Heraeus Kulzer; Sebond Grip, Mani Schütz Dental, Rosbach vor der Höhe; Sinfony Opaquer, 3M Espe; anaxblend/anaxgum, anaxdent, Stuttgart). Allerdings gibt es Systeme, bei welchen der Opaker nur bei Zimmertemperatur (OVS Opaker, Dentsply Degudent, Hanau) oder unter einer Infrarotlampe und zusätzlich in einem speziellen Trockenofen (Zeta HLC Bond, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen) trocknen muss, nach der Lichtpolymerisation zusätzlich heiß polymerisiert (Spectra Link, Ivoclar Vivadent, Schann, Liechtenstein) oder nach dem Auftragen aufgebrannt (HeraCeram Pastenopaker, Heraeus Kulzer) werden muss. Auch gibt es unterschiedliche Farbtöne von Opaker, abhängig vom Anwendungsgebiet – weißlich zum späteren Auftragen von zahnfarbenen Materialien, oder rosa für Bereiche die von zahnfleischfarbenen Materialien bedeckt werden.

In einer Untersuchung stellte sich heraus, dass eine zusätzliche Schicht von Opaker auf unterschiedlich vorbehandelten PEEK-Oberflächen zu einer Erhöhung der Verbundfestigkeitswerte führen kann. Dabei wurde bewiesen, dass bei vier von fünf Vorbehandlungsmethoden mit den besten Ergebnissen eine Opakerschicht aufgetragen wurde und somit Festigkeitswerte bis zu 23,2 MPa erzielt wurden. Die erhöhten Festigkeitswerte drückten sich auch in vermehrt kohäsiven Bruchbildern aus [14].

2.5. Verblendkomposite

Verblendkomposite dienen dem zahnfarbenen Verblenden von Kronen- oder Brückengerüste [128]. Wegen der wachsenden Nachfrage nach ästhetischen Versorgungen und den steigenden Ansprüchen der Patienten sind zahnfarbene Komposit-Restaurationen bzw. vollkeramische Versorgungen die Mittel der Wahl [129-131]. Dank der Entwicklung im Bereich der Komposite, finden Verblendkomposite heutzutage immer mehr Anwendung in der Zahnmedizin [102].

Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften von Verblendkompositen sind von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängig. Sie bestehen aus 3 Phasen – einer organischen, einer anorganischen und einer Verbundphase. Die organische Matrix beinhaltet Basismonomere, Comonomere, Inhibitoren, Initiatoren und Pigmente zur Farbgebung. Als Basismonomere werden multifunktionelle Methacrylate verwendet. Die Grundformel dieser Methacrylate lautet $MA - R - MA$, wobei MA für Methacrylsäureester-Rest und R für das

organische Zwischenglied steht [132]. Abhängig vom Zwischenglied wird als Basismonomer meistens Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat (BisGMA), oder auch Urethandimethacrylat (UDMA) und Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) angewandt [133]. Die Wahl des Zwischengliedes beeinflusst wichtige Eigenschaften vom Komposit, wie zum Beispiel die Wasseraufnahme, Viskosität und Schrumpfung. Mit steigendem Molekulargewicht des Monomers steigt auch seine Viskosität [134]. Da BisGMA und TEGDMA beide über Hydroxyl-Seitenstränge verfügen, sind diese anfälliger für Wasseraufnahme und Verfärbungen als UDMA, welches über diese Gruppen nicht verfügt. Zur Verhinderung einer spontanen vorzeitigen Polymerisation und damit die Lagerung des Komposits gewährleistet ist, werden dem Material Inhibitoren beigemischt. Oft werden Phenolderivate, wie Hydrochinonmonomethylether benutzt, welche mit freien Radikalen reagieren und diese inaktivieren. Um die Dimethacrylat-Monomere zu einem Polymer, also zu einem dreidimensional vernetzten Makromolekül zu verwandeln, ist gezielte Polymerisation nötig. Dabei werden die reaktionsfähigen Doppelbindungen der Monomere aufgespalten und miteinander verknüpft. Laut ISO 4049 gibt es auto-, fotopolymerisierende und dualhärtende Kunststoffe [135]. Bei den modernen Verblendkunststoffen handelt es sich um fotopolymerisierende Kunststoffe, welche beim Licht einer bestimmten Wellenlänge auspolymerisieren. Die Wellenlänge ist herstellerabhängig, liegt meistens im Bereich zwischen 350 nm und 500 nm und ist dem Photoinitiator angepasst. Wird ein Photoinitiator mit Licht einer für ihn abgestimmter Wellenlänge bestrahlt, zerfällt er zu reaktiven Radikalen und diese leiten die Polymerisationsreaktion ein [128]. Üblicherweise wird Campherchinon mit einem Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 468 nm benutzt [128, 136]. Außerdem sind die Temperatur [137, 138], die Umgebungsbedingungen [139] sowie die Lichtintensität der Polymerisationseinheit wichtige Faktoren [140]. Zudem berichten einige Studien, dass eine längere Belichtungszeit und das Nachhärten durch Hitzebehandlung die Komposit-Eigenschaften verbessern [141-143]. Allerdings sind die Herstellerangaben immer zu beachten.

Auch die Menge und Art der Füllstoffe, also die anorganische Phase, beeinflussen die mechanischen Eigenschaften vom Verblendkomposit. Füllstoffe sind Partikel aus unterschiedlichen Gläsern, wie z.B. Silikat-, Barium oder Aluminiumglas, aus Siliziumdioxid oder aus Keramik [140, 144], welche je nach Partikelgröße in Feinpartikel- (Partikelgröße < 5 µm), Feinstpartikel- (PG < 3 µm), Submikrometer- (PG < 1 µm) und Nanofüllerkomposit (PG = Φ 0,02 µm) eingeteilt sind [145]. Die Zusammensetzung ist materialabhängig [146, 147] und der Volumenanteil der Füllstoffe beträgt durchschnittlich 60 – 80 Gew%. Physikalische

und mechanische Eigenschaften, wie Härte, Festigkeit oder Abrasionsbeständigkeit von Verblendkompositen werden mit einem höheren Anteil an Füllstoffen verbessert [147]. Auch lässt sich mittels Füllstoffe auch die Viskosität der Komposite steuern. Durch einen niedrigeren Füllstoffgehalt sinkt die Viskosität von Komposit [148, 149]. Ein niedrig visköser Kunststoff kann dann besser in die aufgeraute Oberfläche penetrieren.

Um die Füllstoffe mit der Matrix zu verbinden, ist eine Verbundphase im Komposit unerlässlich. Dieser Haftvermittler ermöglicht die Hydrophobisierung der anorganischen Füller und verleiht diesen einen organischen Charakter. Erst diese Eigenschaft ermöglicht es, die Füllstoffe chemisch langfristig in die organische Matrix einzubauen. Dafür wird normalerweise g-Methacryloxypropyltrimethoxysilan benutzt. Silan muss erst hydrolysiert werden, wobei Methanol mittels H_2O abgespalten wird. Die dabei entstandene Hydroxy-Gruppe (-OH) wird an die Füllstoffe angekoppelt, wobei Wasser (H_2O) abgespalten wird. Auf der anderen Seite binden die reaktiven Kohlenstoff-(C-)Doppelbindungen an die C-Doppelbindungen der Matrix [144, 150].

Allerdings wurde auch von einigen Problemen berichtet: die materialabhängig unterschiedlichen Reduktionsgrade der Biegefestigkeit nach Alterung [151-153], die Veränderung der Oberflächentextur [154-156] und die Tendenz zur Verfärbung [157-163]. Ist ein Farbunterschied (ΔE) größer als 3,3 Einheiten, zeigt dies eine klinisch signifikante visuelle Verfärbung an [158, 159]. In einer weitere Studie wurde aber beobachtet, dass sowohl keine Veränderung der Oberflächentextur nach der Wasserlagerung, als auch keine klinisch signifikante Farbveränderung nach Lagerung in unterschiedlichen Medien zu erkennen war [153].

Es wurde festgestellt, dass die Zusammensetzung der Verblendkunststoffe von signifikanter Bedeutung im Bezug auf Verbundfestigkeit ist. So erzielten die HEMA-basierte (2-hydroxyethylmethacrylat) Verblendkunststoffe höhere Verbundfestigkeiten als die UDMA/EDMA-basierte [11]. Auch ließ sich erkennen, dass unterschiedliche Füllkörpergehalte in den Verblendkunststoffen auf Oberfläche unterschiedlich anfließen. Das hängt mit der Viskosität des Verblendkunststoffes zusammen und führt zu verschiedenen Verbundfestigkeiten [164]. Diese Erkenntnis widerspricht einer anderen Untersuchung, die berichtet, dass die Zusammensetzung der Verblendkunststoffe keinen signifikantem Einfluss auf die Verbundfestigkeit zu PEEK hat [13].

Es wurde nachgewiesen, dass die Art der Herstellung von Verblendungen signifikant ist. Bei Verblendungen, die Mittels CAD/CAM-Verfahren hergestellt und anschließend auf 3-gliedrigem PEEK-Gerüst befestigt waren, wurden Bruchlastwerte bis zu $2010 \text{ N} \pm 184 \text{ N}$ beobachtet. Dahingegen lieferten die manuell verblendeten Gerüste Bruchlastwerte bis zu $1008 \text{ N} \pm 372 \text{ N}$ und die mit vorgefertigten Verblendungen Werte bis zu $1229 \text{ N} \pm 239 \text{ N}$. Das Vermeiden von Fehlern bei der manuellen Herstellung im CAD/CAM-Prozess wird als Grund für die höheren Bruchlastwerte erwogen [15].

Es wurden unzureichende Verbundfestigkeiten festgestellt, wenn beim Verbund zwischen PEEK und Verblendkomposit auf ein Adhäsivsystem verzichtet, oder wenn Phosphonester- und Phosphorsäureester- oder Bis-GMA/HEMA-haltige Adhäsivsysteme benutzt wurden [12]. Ähnliche Ergebnisse entstanden, wenn ein 10-MDP-haltiges Adhäsivsystem angewandt wurde. Da PEEK keine Metalloxide enthält, kann kein chemischer Verbund hergestellt werden [13].

In mehreren Untersuchungen wurden ausdrücklich die funktionellen Methacrylate als ausschlaggebender Grund für die Zuverlässigkeit des Verbundes erwähnt. Es wird angenommen, dass die niedrige Viskosität der Adhäsivsysteme das Einfließen in die angeraute Oberfläche erlaubt und somit später eine mikromechanische Retention verursacht. Auch kamen mehrere Untersuchungen zu der Erkenntnis, dass PETIA die Oberfläche von PEEK anlässt und erlaubt somit tieferes Eindringen von funktionellen Methacrylaten wie MMA und DMA, welche somit einen besseren Verbund erzielen [11-13, 94, 127].

Auch wird die Bedeutung der künstlichen thermischen Alterung bei dem Verbund zwischen PEEK und Verblendmaterialien diskutiert. Es wird zum einen von Spannungen im Verbund und damit zur Schwächung von diesem berichtet, zum anderen kann es zum sog. Nachpolymerisieren und somit zur Stärkung des Verbunds kommen [12, 94, 165-167].

2.6. Prothesenkunststoffe

Unter dem Begriff Prothesenkunststoff versteht man in der Regel das für die Prothesenbasen am häufigsten benutzte Material, Polymethylmethacrylat (PMMA) [23]. Dieses wird in Kalt- und Heißpolymerisate unterteilt. Nach McCabe und Walls kommen dazu noch die thermoplastischen, die lichtpolymerisierenden und die Mikrowellen-polymerisierenden

Kunststoffe [168]. Kaltpolymerisate sind nach ISO 20795 als Produkte definiert, deren Polymerisation durch chemische Mittel eingeleitet wird und bei welcher eine Temperatur nicht höher als 65 °C vonnöten ist [169]. Als heißpolymerisierendes PMMA wird ein Produkt bezeichnet, das eine Temperatur von über 65 °C benötigt, um die Polymerisation fertig zu stellen [169]. Die Polymerisation ist eine unter Energiezufuhr verlaufende Reaktion, bei der sich gleiche Grundmoleküle zu einer Kette schließen. Bei der Entstehung vom PMMA-Kunststoff werden so die Doppelbindungen von Methylmethacrylat-Monomermolekülen (MMA) geöffnet. Somit entsteht ein reaktionsfähiges Radikal, das sich zu langen PMMA-Ketten bindet. Eine wichtige Rolle spielt bei diesem Kunststoff das immer enthaltene Restmonomer [170, 171]. Dieses kann Reizungen, Entzündungen und allergische Reaktionen verursachen [6, 172, 173]. Literatur berichtet darüber, dass Heißpolymerisate wegen einer höheren Verarbeitungstemperatur tendenziell weniger Restmonomergehalt aufweisen [168, 174-176]. Als wichtige Faktoren zum Minimieren des Restmonomergehalts erwiesen sich die Verarbeitungstemperatur und die Zeit, die der Kunststoff im Wasser verbringt. Bei einer Untersuchung stellte sich heraus, dass der Restmonomergehalt bei einer Polymerisation im Wasser für 7 h bei 70 °C und anschließend für 1 h bei 100°C am kleinsten ist [177]. Eine andere Studie erzielte die besten Ergebnisse bei einer Polymerisationszeit von 192 h bei 95 °C [170]. Eine zusätzliche Wasserlagerung von mindestens einem Tag soll dann den Restmonomergehalt reduzieren [178, 179]. Auch das Benutzen von vorpolymerisierten Prothesenkunststoffen im CAD/CAM-Verfahren verringert die Freisetzung vom Restmonomer [180]. Laut Caesar und Ernst haben aber Kaltpolymerisate auch einige Vorteile. Dies sind zum einen eine kürzere Polymerisationszeit und ein sehr geringes Risiko der Wasserschädigung des Kunststoffs; zum anderen keine Aufheizung auf bis zu 100 °C und anschließender Abkühlung, die eine entsprechende Abkühlungsschrumpfung der Gipsform und des Kunststoffs zu Folge hätte [181]. Letzteres ist von großer Bedeutung wegen der endgültigen Passgenauigkeit der Prothese. Eine zusätzliche Schrumpfung ist unerwünscht, da der Kunststoff schon während der Polymerisation schrumpft. Reines MMA verfügt über eine Dichte von 0,935 g/cm³, PMMA – also der gleiche Stoff nach der Polymerisation – schon über 1,2 g/cm³ [182].

Weitere Reaktionen mit dem Gewebe können durch Anlagerungen an der Kunststoffoberfläche entstehen. Eine Verringerung der Bakterien- und Plaque-Anlagerung steht in einem direkten Zusammenhang mit der Verringerung der Oberflächenrauigkeit [183]. Studien zeigen, dass eine Hochglanzpolitur im zahntechnischen Labor geeignete Resultate mit sich bringt [183-185].

Allerdings werden schon seit langem auch andere Materialien benutzt. Vor allem Polyamid, unter dem Namen Nylon bekannt, wird immer öfter eingesetzt [186-188]. Außerdem kann man auch Polycarbonate, Polyoxymethylen, Polyolefine oder PEEK als Prothesenbasiskunststoff verwenden [23]. Die bedeutendste Schwachstelle bei all diesen Materialien ist ein nicht ausreichend belastbarer chemischer Verbund. Dies erschwert den Verbund zu den Kunststoffzähnen, sowie die Prothesenreparaturen und –unterfütterungen [23]. PMMA lässt sich hingegen dank eines stabilen Verbunds gut reparieren und unterfüttern [189-191].

Zum heutigen Zeitpunkt steht dem Autor keine Literatur über Verbundfestigkeit von Prothesenkunststoff auf PMMA-Basis zu PEEK oder PEKK zur Verfügung.

2.7. Verbundfestigkeitsmessung

Eine feste Verbindung von Werkstoffen zu einer Einheit wird als Verbund definiert. Seine Festigkeit setzt sich aus Adhäsions- und Kohäsionskräften zusammen. Um den langfristigen Erfolg der Restaurationsmaterialien und deren Verbund auf Festigkeit zu überprüfen, wurden verschiedene Verfahren entwickelt und beschrieben. Ein international einheitliches Prüfverfahren gibt es nicht, die Zug- und Scherversuche werden allerdings am häufigsten eingesetzt.

2.7.1. Zugversuch

Beim Zugversuch wird ein Material, meist in einer Acryl-Hülse, auf dem zu untersuchenden Substrat befestigt und in eine Zugversuch-Vorrichtung eingespannt, wobei die Verbundfläche fest definiert wird. Die Prüfmaschine übt dann auf das geklebte Material eine axiale Kraft aus (Abbildung 5). Die Materialien werden zunächst plastisch gedehnt, bis es zu einem Bruch des Prüfkörpers kommt. Die Messung der Kraft beim Bruch wird in Newton gemessen und anschließend durch die Verbundfläche geteilt [192, 193]. Somit erfolgt die Bestimmung der Zugfestigkeit in der Einheit MPa. Diese Methode ist sehr stark vom Elastizitätsmodul (E-Modul) des Materials abhängig. Spröde Materialien neigen zum frühen Bruch außerhalb der Verbundfläche – somit wird die Festigkeit des Materials an sich auf Zugfestigkeit geprüft. Da

Keramiken in Bezug auf Zugbelastungen nur bedingt widerstandsfähig sind, wird hier meist eine andere Art der Verbundfestigkeitsmessung eingesetzt: der Scherversuch.

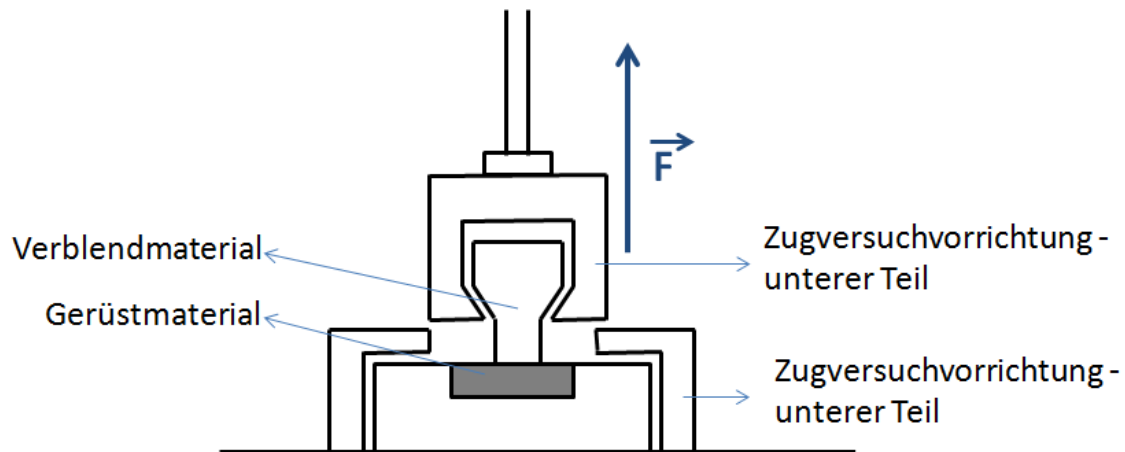


Abbildung 5 – Schematische Darstellung eines Zugversuchs

2.7.2. Scherversuch

Beim Scherversuch wird ein Material in Form eines Rundstabs mit einer definierten Verbundfläche auf dem Substrat befestigt. Dieser Prüfkörper wird in eine Scherversuchsvorrichtung eingespannt und einer ständig wachsenden Scherkraft ausgesetzt, bis es zu einem Bruch des Prüfkörpers kommt. Die Kraft wird dabei von einem einseitig abgeschrägten, zur Verbundfläche parallel gelegenen Kolben ausgeübt (Abbildung 6). Die gemessene Scherfestigkeit wird in der Einheit MPa angegeben und setzt sich aus der im Zeitpunkt des Bruches angewandten Kraft [194, 195], die durch die Verbundfläche geteilt wird, zusammen.

Da es sich bei Zug- und Scherversuchen um unterschiedlich gerichtete Kräfte und unterschiedlich verteilte Spannungen handelt, sollten diese nicht unbedingt direkt verglichen werden. Bei einem Zugversuch wird eine homogenere Spannungsverteilung bei einer weiter entfernt angesetzten Kraft und bei einem Scherversuch eine inhomogenere Spannungsverteilung bei einer direkt angesetzten Kraft ausgeübt [195, 196].

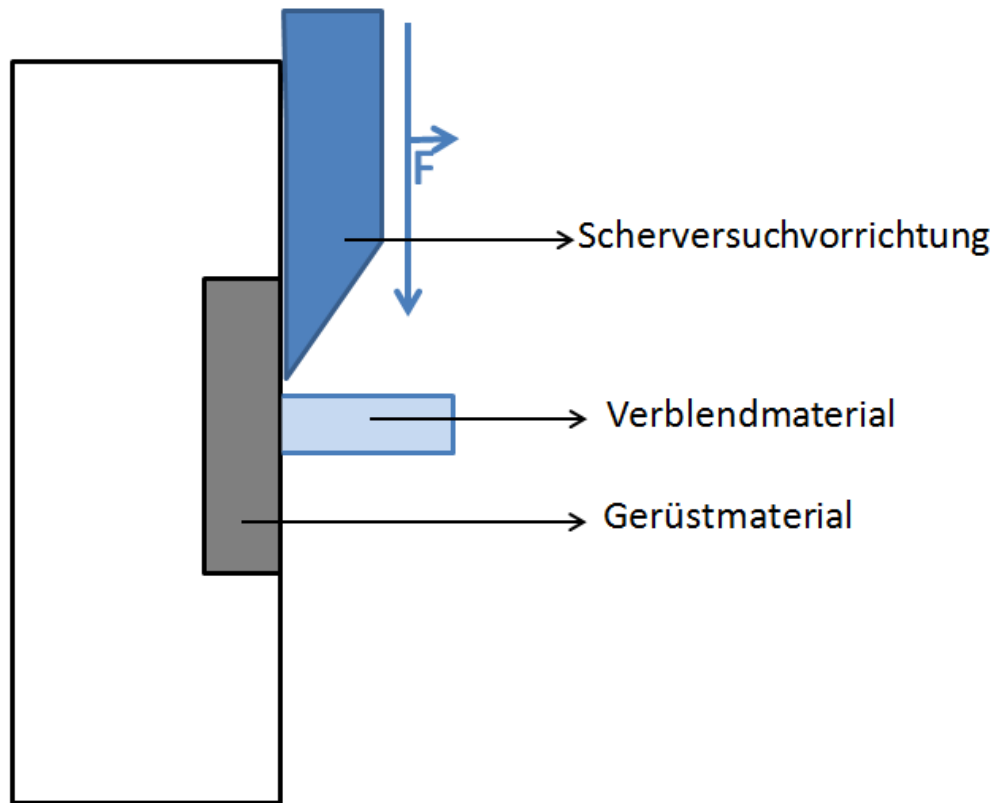


Abbildung 6 – Schematische Darstellung eines Scherversuchs

2.7.3. Mikro- und Makroverbundversuch

Eine heterogene Verteilung der Spannung bei Makroverbundversuchen wird von einigen Studien kritisiert [194, 197, 198]. Abhängig von der Untersuchung beträgt dabei die Klebefläche zwischen 3 und 6 mm². Dabei bricht der Prüfkörper meist kohäsiv, was zu keinen aussagekräftigen Beobachtungen bezüglich der Verbundfestigkeit führt. Eine homogenere Verteilung der Spannung, und somit die Vermeidung der kohäsiven Brüche [199], sollen die Mikroversuche gewährleisten [192]. Um dies zu erreichen, wird die Verbundfläche auf 1 mm² reduziert. Eine bessere Ausrichtung der Prüfkörper wird bei Mikroversuchen gewährleistet [200]. Allerdings zählen zu den Vorteilen der Makroversuche eine einfache Umsetzung, eine relativ einfache Herstellung der Prüfkörper und eine Durchführung mit wenig Ausrüstung [195, 201]. Es lassen sich allgemein höhere Festigkeitswerte bei Mikroversuchen beobachten [202], allerdings sind kleinere Festigkeitswerte (unter 5 MPa) bei Makroverbundversuchen besser zu messen [201, 203].

2.7.4. Kronenabzugversuch

Da der Zug- und Scherversuch häufig Kritik wegen des mangelnden Bezugs auf die klinische Situation erhält, kommt der Kronenabzugversuch zum Einsatz [204]. Dabei soll der Aufbau des Versuchs in-vivo-Bedingungen möglichst nahe kommen. Dazu wird eine der klinischen Situation entsprechende Krone auf einem präparierten Zahnstumpf befestigt [204]. Es erfolgt eine axiale Kraftbelastung der Krone, die dafür oft mit Retentionselementen versehen wird, um möglichst realitätsgetreu eine Kronendezementierung zu simulieren [204-206]. Bei diesem Versuch wird der Verbund gleichzeitig auf Scher- sowie Zugstabilität geprüft. Obwohl die Geometrie des Zahnstumpfes sowie das Zementieren der Krone dem klinischen Vorgehen entsprechen, unterscheiden sich die vorhandenen Untersuchungen voneinander [204]. Es bestehen Unterschiede zwischen der Anzahl der Prüfkörper, dem Konvergenzwinkel und der Stumpfhöhe, der Art der künstlichen Alterung, der Geschwindigkeit der Messung sowie der statistischen Auswertung.

2.7.5. Drei-Punkt-Biegeversuch (Schwickerath)

Der Drei-Punkt-Biegeversuch, auch Biegeprüfung nach Schwickerath genannt, wird eingesetzt, um die Biegefestigkeit des Haftverbundes zwischen Metall und Keramik zu überprüfen [207]. Dabei wird standardisiert eine Keramik in Form eines Quaders auf die Metalloberfläche aufgebrannt. Mit der Keramikoberfläche nach unten wird der Prüfkörper auf zwei Auflagepunkte positioniert und senkrecht zu der Verbundfläche in der Mitte belastet, was zum Durchbiegen des Prüfkörpers führt (Abbildung 7). Obwohl bei dieser Methode auf den Prüfkörper Druck ausgeübt wird, wird wegen der Position der Verbundfläche der Druck in eine Zugbelastung umgewandelt. Die ausgeübte Kraft wird bis zum Zeitpunkt der Auflösung des Verbundes gesteigert und gemessen. Die Bruchkraft (F) wird dabei laut Formel

$$F = \frac{4 \times E \times b \times f \times d^2}{L^3}$$

berechnet, wobei das E-Modul (E), die Breite (b), die Durchbiegung (f) und die Dicke (d) der Probe von Bedeutung sind. Anschließend kommt noch der Materialkoeffizient *k*, ein Produkt aus E-Modul und Materialdicke, zum Einsatz, um die Verbundfestigkeit in der Größe MPa zu bestimmen. Bei diesem Versuch muss beachtet werden, dass sich die Elastizitätsmoduli der

Materialien nicht zu stark unterscheiden, da dies zu einer Verfälschung der Werte führen könnte [208]. Als Weiterentwicklung dieses Versuchs wurde die Norm DIN EN ISO 9693 eingeführt [193] und kann als standardisierter Vergleich zwischen unterschiedlichen Metallkeramiksystemen benutzt werden. Diese Methode ist zum Überprüfen von metall- und vollkeramischen Systemen und Befestigungskompositen geeignet. Das Material wird als klinisch geeignet betrachtet, wenn es eine Druckkraft von über 25 MPa überlebt. Allerdings kann die Biegefestigkeit der benutzten Metalle die Ergebnisse verfälschen. Da es sich bei dieser Methode um einfache geometrische Körper handelt, entspricht sie der klinischen Situation nicht. Eine Übertragung auf die in vivo Situation ist daher schwierig.

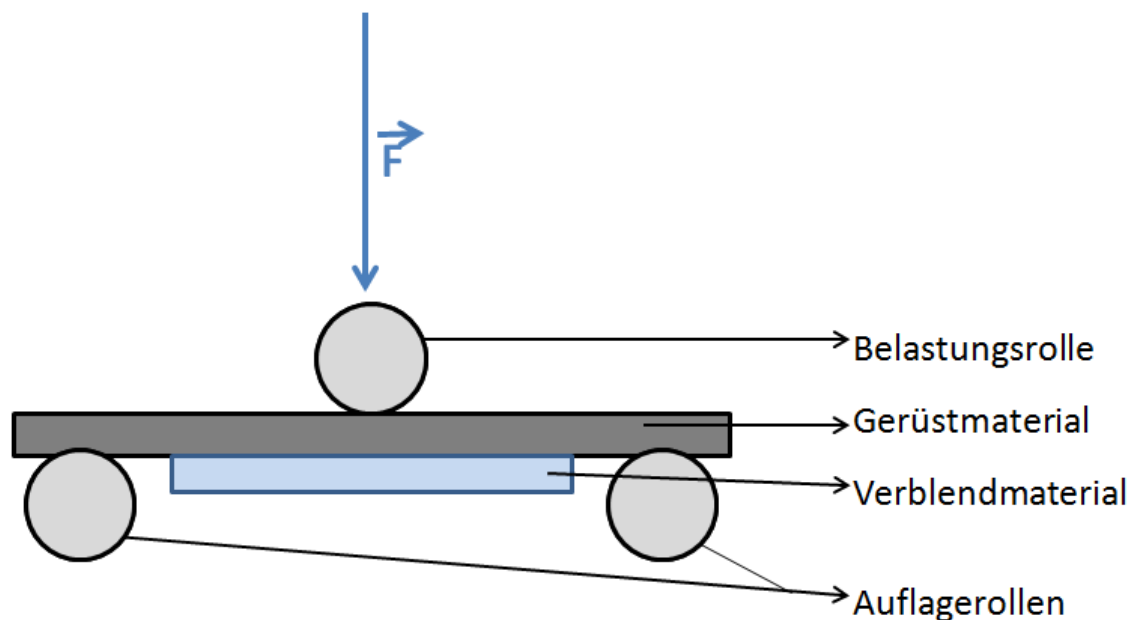


Abbildung 7 – Schematische Darstellung eines Drei-Punkt-Biegeversuchs

2.7.6. Abscherversuch nach Schmitz-Schulmeyer

Bei diesem Druck-Scherversuch wird ein Würfel (Kantenlänge 6 mm) zur Hälfte mit Keramik standardisiert verblendet (3 mm dick, 3 mm lang, 6 mm breit). Die Keramikverblendung wird mit einer 45° abgeschrägten Spitze der speziellen Vorrichtung kontinuierlich bis zum Bruch belastet [209]. Die Spitze wird parallel, nahe der Klebefläche, angesetzt und die Kraft wird in

Newton (N) gemessen. Anschließend wird die Kraft durch die definierte Fläche geteilt und die Verbundfestigkeit in MPa angegeben. Mit diesem Test kann die Abhängigkeit von der Brandführung und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) beurteilt werden. Wie bei jeder Versuchsgestaltung mit einfachen geometrischen Körpern ist auch hier die Übertragung auf klinische Situationen schwierig.

2.8. Künstliche in-vitro Alterung

Der Verbund lässt sich entweder initial oder nach 24 Stunden Lagerung im destillierten Wasser überprüfen. Da diese Untersuchungen aber keine klinischen Tragebedingungen simulieren, wurden verschiedene Alterungsmethoden entwickelt. Diese sogenannte künstliche Alterung kann die Verbundfestigkeit deutlich verändern [210-213].

2.8.1. Lagerungsmedien

Verschiedene Medien kommen beim Simulieren von unterschiedlichen Alterungseffekten zum Einsatz. Der durchschnittlich bei 7,0 liegende pH-Wert wird durch konsumierte Getränke und Speisen verändert. Durch saure Speisen und Getränke (Cola: pH bei 2,5) werden die Zähne und die eingesetzten Restaurationen angegriffen [214, 215]. Außerdem kann die Restauration von stark pigmentierten Speisen und Getränken, z.B. von schwarzem Tee oder Rotwein, verfärbt werden [153, 216, 217]. Die Materialverfärbungen werden bestimmt, indem sie in unterschiedlichen Medien von 24 Stunden bis zu 12 Monaten gelagert und die Farbänderungen regelmäßig gemessen werden [216]. Normalerweise werden bei Verbundfestigkeitsprüfungen die Prüfkörper im destillierten Wasser gelagert und gealtert, um den Einfluss von Verunreinigungen auszuschließen. Schon bei einer Wasserlagerung kann von Veränderungen der physikalischen und mechanischen Eigenschaften [218-221], der Senkung der Oberflächenhärte und des E-Moduls [222] und einer Senkung der Verbundfestigkeit [203, 211, 212] ausgegangen werden.

2.8.2. Thermolastwechsel

Der Thermolastwechsel wird in der Werkstoffkunde oft eingesetzt. Dabei werden die Prüfkörper zyklisch vom warmen ins kalte Wasser gegeben, um die klinische Situation beim Essen und Trinken zu simulieren. In unterschiedlichen Studien variiert die Anzahl der Zyklen meist zwischen 500 und 10.000 [211-213], wobei 5.000 Zyklen einer ungefähren Tragedauer von einem halben Jahr entspricht. Besonders bei unterschiedlichen Materialien auf Kunststoffbasis kann mittels Thermolastverfahrens die Langzeithydrolysestabilität ihres Haftverbundes sowie verschiedene Alterungseffekte untersucht werden. Es kann zu einer Nachpolymerisation, also zur Entstehung neuer Bindungen durch freie Radikale im Kunststoff, kommen [166] – damit kann der Verbund positiv beeinflusst werden. Die Polymerisationsschrumpfung kann von Wasseraufnahme beeinflusst werden, dies ist allerdings von den Eigenschaften des Materials abhängig. Es kann zu einer besseren Verankerung kommen, aber auch zu einem stärkeren Quellen und somit an den Verbundflächen zu Spannungen oder sogar zu Rissen im Verbund [167].

2.8.3. Mechanische Alterung

Die mechanische Alterung erfolgt in einem sogenannten Kau-Simulator. Die Ergebnisse mehrerer Untersuchungen zeigen, dass sich durch die mechanische Alterung das klinische Verhalten der Materialien sehr gut imitieren lässt [223-225]. Bei diesem Verfahren werden die Prüfkörper sowohl horizontal als auch vertikal belastet, was den eigentlichen Kauvorgang simuliert. In einem Kau-Simulator wird die Kraft fest eingestellt und der Prüfkörper standardisiert mit einem Metallstempel oder einem zu prüfenden Material belastet. Es erfolgt eine Dauerlastprüfung. Mehrere Verfahren können kombiniert werden – thermische oder chemische Belastungen, sowie auch Bruchlastversuche. Somit kann beispielsweise ein Verbund gleichzeitig auf thermische, chemische und mechanische Belastung geprüft werden. Es werden Spannungen im Werkstoff an sich, sowie an der Verbundfläche induziert. Somit lassen sich dann Gründe für das Versagen bei beispielsweise einer Verblendung untersuchen.

3. Ziel der Dissertation

Das Ziel dieser Untersuchung war es, die Zugfestigkeit von PEKK-Werkstoff zu testen, welcher mit zwei unterschiedlichen Arten von Verblendkunststoff oder mit einem Prothesenkunststoff verblendet wurde. Dabei wurde die PEKK-Oberfläche unterschiedlich vorbehandelt und die Verblendmaterialien adhäsiv befestigt. Als Kontrollgruppe wurde eine Gruppe ohne Oberflächenaktivierung verwendet. Die Zugfestigkeit wurde sowohl im initialen als auch im gealterten Zustand gemessen.

Die untersuchten Nullhypothesen dieser Untersuchung waren:

- i) Die Art der Oberflächenaktivierung hat keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit,
- ii) Das Auftragen vom Opaker hat keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit,
- iii) Das Verblendmaterial hat keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit,
- iv) Die künstliche Alterung im Thermolastwechselbad hat keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit,
- v) Korundstrahlen führt bei allen Prüfkörpern immer zu gleichen Oberflächenrauheitswerten,
- vi) Das Auftragen vom Opaker führt bei allen Prüfkörpern immer zu gleichen Oberflächenrauheitswerten,
- vii) Korundstrahlen und das Auftragen vom Opaker führen immer zu gleichen Oberflächenrauheitswerten.

4. Material und Methoden

4.1. Versuchsaufbau

Die graphische Darstellung der Versuche ist in Abbildung 8 zu sehen. Die spezifischen Angaben der verwendeten Materialien sind Tabelle 2 zu entnehmen.

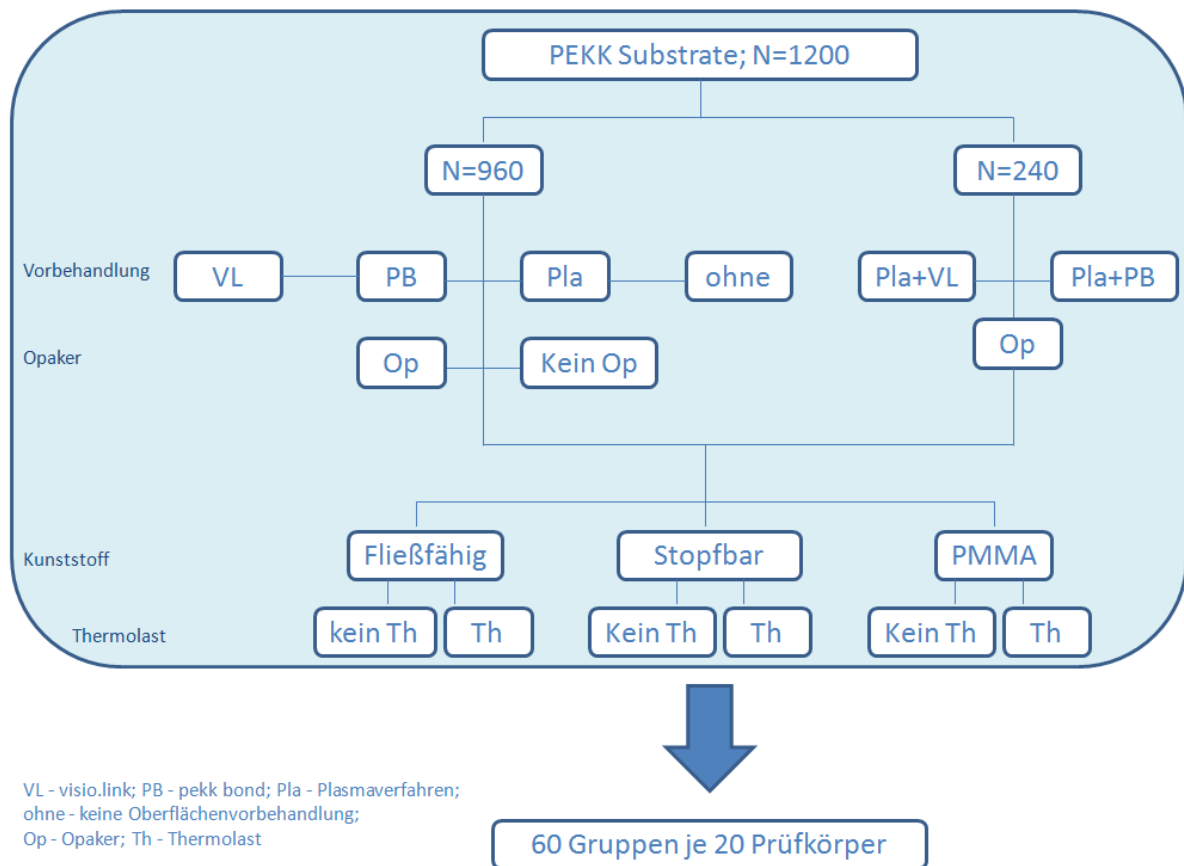


Abbildung 8 – Graphische Darstellung der Versuche

Tabelle 2 – Spezifische Angaben der verwendeten Materialien

Materialname	Zusammensetzung	Hersteller	LOT
Pekkton®ivory Milling Blank 95/24 mm	Polyetherketoneketon, Titaniumdioxid	Cendres+Métaux, Biel/Bienne, Schweiz	100211014
SCANDIQUICK A	Dicyclohexylphthalat, Dibenzoylperoxid, Methylmethacrylat	SCAN-DIA, Hagen, Deutschland	634125

SCANDIQUICK B	Benzylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylendimethacrylat, N,N-Dimethyl-p-toluidin, Methacylsäure, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p- kresol	SCAN-DIA	613125 034125
pekk bond	Methylmethacrylate, Diphenyl(2,4,6- trimethylbenzoyl)phosphinoxid, Aktivatoren, Stabilisatoren	anaxdent, Stuttgart, Deutschland	2015004276
visio.link	Methylmethacrylate, Dimethacrylate, PETIA, 2- Propenoinsäure, Ligroin, Aktivatoren, Stabilisatoren	breident, Senden, Deutschland	135071
anaxdent acryline liquid	Ester der Methacrylsäure	anaxdent,	2015003171
anaxdent acryline powder pink	Polymethylmethacrylate	anaxdent	2014002648
anaxblend Opaquer Paste	UDMA, BDDMA, pyrogene Kieselsäure, Aktivatoren, Stabilisatoren, Eisenoxidpigmente, Titandioxid	anaxdent	2014005058
anaxgum Opaquer Paste	UDMA, BDDMA, pyrogene Kieselsäure, Aktivatoren, Stabilisatoren, Eisenoxidpigmente, Titandioxid	anaxdent	2015000748
anaxblend Dentin Flow	UDMA, BDDMA, Glaspulver (0.7-1.5 µm), pyrogene Kieselsäure, Aktivatoren, Stabilisatoren, Eisenoxidpigmente, Titandioxid	anaxdent	2015007031 2014002307 2015002902

anaxblend Dentin Paste	Bis-GMA, UDMA, BDDMA, Glaspulver (0.7 µm), pyrogene Kieselsäure, Aktivatoren, Stabilisatoren, Eisenoxidpigmente, Titandioxid	anaxdent	2013000594 2013001046 2015005537
------------------------	---	----------	--

PETIA-Pentaerythritoltriacrylate, UDMA-Urethandimethacrylan, BDDMA-Butandioldimethacrylat

Alle Materialien wurden entsprechend der Herstellerangaben appliziert, die in Tabelle 3 veranschaulicht sind.

Tabelle 3 – Anwendung der Materialien entsprechend der Herstellerangaben

Material	Anwendung
visio.link	- dünne Schicht mit Microbrush aufgetragen - 90 s lichtgehärtet (bre.lux, bredent, 220mW/cm ²)
pekk bond	- dünne Schicht mit Microbrush aufgetragen - 90 s lichtgehärtet (bre.lux)
anaxblend Opaquer Paste	- dünne Schicht mit Nylonhaarpinsel aufgetragen - 90 s lichtgehärtet (bre.lux)
anaxgum Opaquer Paste	- dünne Schicht mit Nylonhaarpinsel aufgetragen - 180 s lichtgehärtet (bre.lux)
anaxblend Dentin Flow	- 180 s lichtgehärtet (bre.lux)
anaxblend Dentin Paste	- 180 s lichtgehärtet (bre.lux)
anaxdent Acryline Pink	- 10 min bei 45 °C und 2 bar im Drucktopf (Palamat elite, Heraeus Kulzer, Hanau, Deutschland) auspolymerisiert

4.2. Herstellung der PEKK-Prüfkörper

Für diese in-vitro Untersuchung wurden aus Polyetherketonketon-Fräsronden (φ 95/24 mm) 1200 Substrate (10x10x4 mm) manuell (beidseitig belegte Diamantscheibe, spiralverstärkte Netzscheibe, beide Gebr. Brasseler, Lemgo, Deutschland) hergestellt (Abbildung 9). Die PEKK-Substrate wurden anschließend in eine kalthärtende Acryl-Einbettharzmasse

(SCANDIQUICK, Scan-Dia, Hagen, Deutschland) mit Hilfe einer Silikonform mit einem Innendurchmesser von 25 mm eingebettet (Abbildung 10).

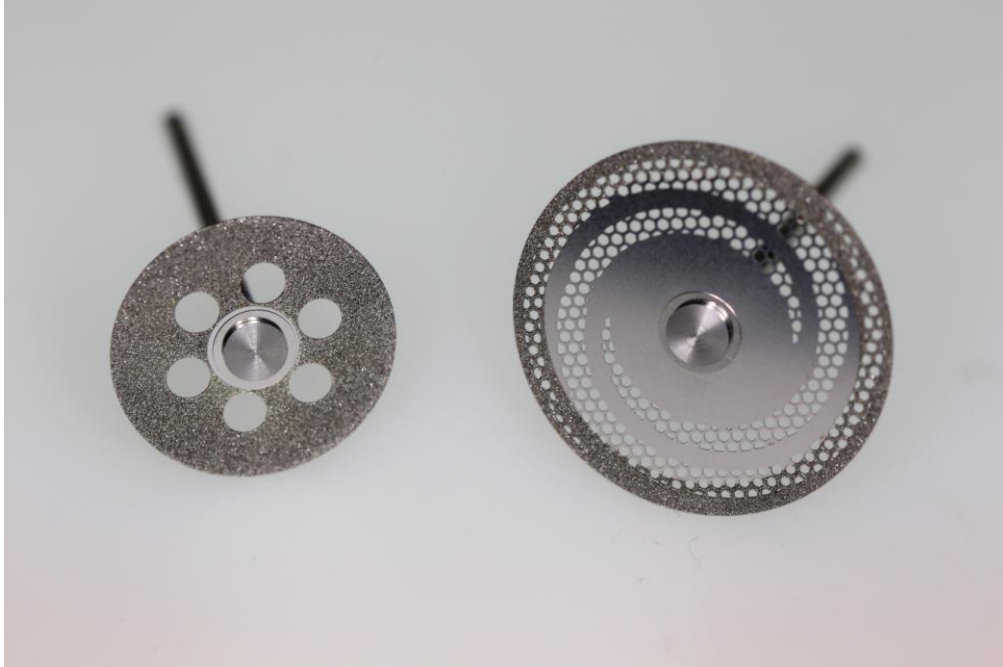


Abbildung 9 – beidseitig belegte Diamantscheibe, spiralverstärkte Netzscheibe zum Aufbereiten von PEKK-Substraten

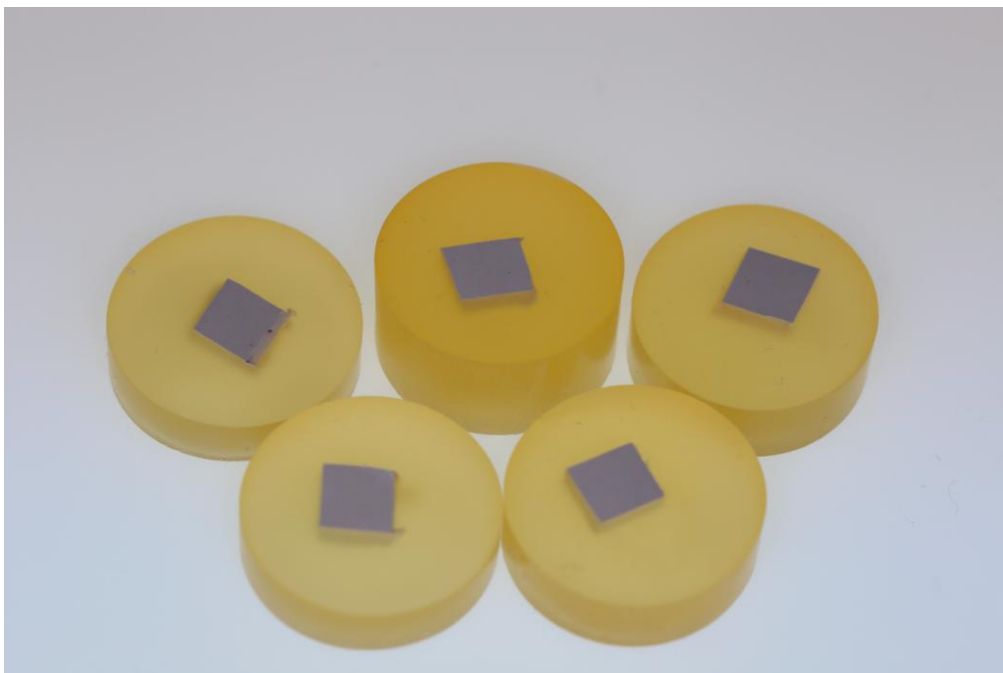


Abbildung 10 – eingebettete PEKK-Substrate

4.3. Methoden zur Oberflächenvorbehandlung

Um überflüssige Einbettmasse von der PEKK-Oberfläche zu entfernen, wurde vorerst jeder Prüfkörper grob getrimmt (HSS88, Wassermann Dental-Maschinen, Hamburg, Deutschland). Anschließend wurden alle Prüfkörper mit einer Siliziumcarbid-Schleiffole (SiC Foil, Grit 1200, 300mm, Struers A/S, Ballerup, Dänemark) unter Wasserkühlung in einer automatischen Poliermaschine (Tegamin-20, Struers A/S) für 10 s unter Anwendung einer Kontaktkraft von 30 N poliert (Abbildung 11).

Die Prüfkörper wurden randomisiert in 6 Gruppen aufgeteilt:

- i) keine Oberflächenaktivierung (n = 240),
- ii) visio.link (n = 240),
- iii) pekk bond (n = 240),
- iv) kalte Plasmavorbehandlung (n = 240),
- v) kalte Plasmavorbehandlung und Visio.link (n = 120),
- vi) kalte Plasmavorbehandlung und pekk bond (n = 120).



Abbildung 11 – Politur der PEKK-Substrate

Unmittelbar vor der Oberflächenaktivierung wurde die PEKK-Prüfkörperoberfläche 5 Sekunden lang in einem 45°-Winkel zur Oberfläche mit 110 μm (Al_2O_3 , Orbis Dental,

Münster, Deutschland) in einem 1 cm Abstand korundgestrahlt (basis Quattro IS, Renfert, Hilzingen, Deutschland) (Abbildung 12) und anschließend für 60 Sekunden lang im Ultraschallgerät (L&R Transistor/Ultrasonic T-14, L&R, Kearny, NJ, USA) mit destilliertem Wasser gereinigt. Die Gruppen i) bis iv) wurden dann weiter aufgeteilt. Auf die Hälfte jeder Gruppe wurde ein Pastenopaker aufgetragen, die zweite Hälfte wurde ohne Opaker weiter verklebt. Bei den Gruppen v) und vi) wurde bei allen Prüfkörpern Opaker aufgetragen. Es wurde immer der dem Kunststoff zugehörige Opaker verwendet – für die Verblendkunststoffe war es anaxblend Opaquer Paste (anaxdent, Stuttgart, Deutschland), für den Prothesenkunststoff war es anaxgum Opaquer Paste (anaxdent).

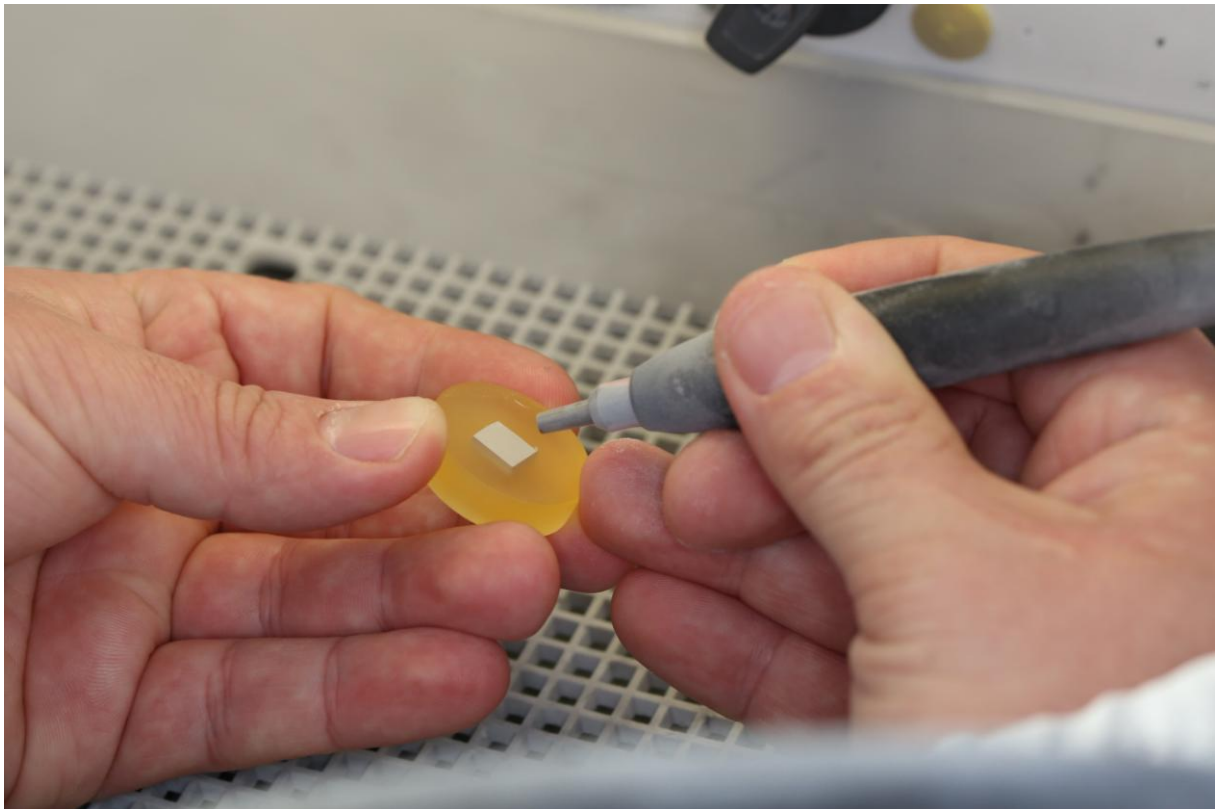


Abbildung 12 – Korundstrahlen der PEKK-Substrate

4.4. Das verwendete Plasmagerät

Für die Oberflächenvorbehandlung mit kaltem Atmosphärendruck-Plasma wurde das Gerät Oplasma (SisoMM[®] bvba Manufacturer of Isoelastic Metal-free Maxillofacial Implants,

Hasselt, Belgien) verwendet (Abbildung 13). Bei diesem Gerät wird Luft durch Hochspannung angeregt und somit Plasma erzeugt. Die benötigte Hochspannung wird mittels eines piezoelektrischen Transformators, der ein Bestandteil dieses Geräts ist, generiert. Dabei werden, laut Hersteller, bei einer Eingangsspannung von 12 V Ausgangsspannungen von 10 – 15 kV produziert. Die kalte Plasmavorbehandlung erfolgte 15 Sekunden lang mit einem Abstand von 1 mm zum Prüfkörper. Als Prozessgas wurde Luft benutzt. Die Plasmatemperatur beträgt laut Hersteller maximal 50 °C.

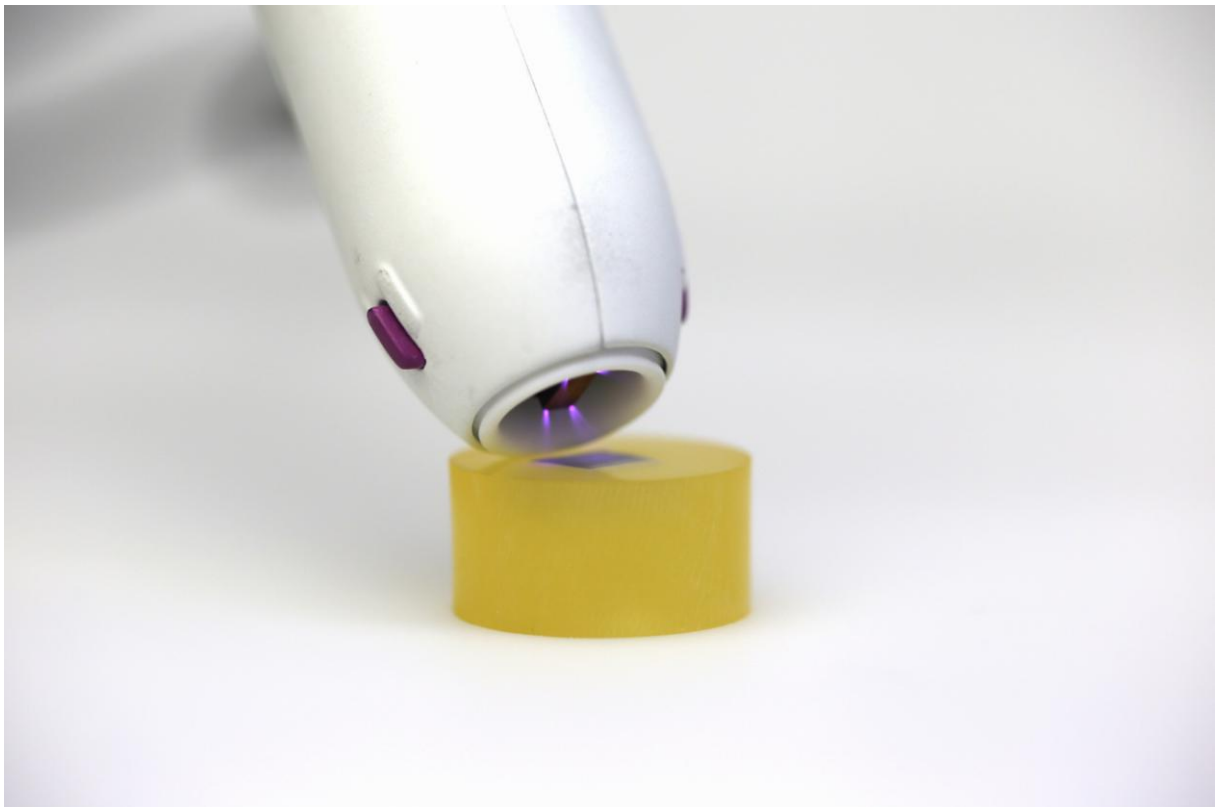


Abbildung 13 – Oberflächenvorbehandlung von PEKK-Substraten mittels Plasma

4.5. Rauigkeitsmessung

Die Oberflächenrauigkeit wurde erstmals nach einzelnen Oberflächenveränderungen in zwei zueinander rechtwinkligen Messungen, aus denen ein Mittelwert entstand, gemessen. Für die Messung wurde ein Tastschnittmessgerät mit einem Freitastsystem (MarSurf M 400 + SD 26, Mahr GmbH, Göttingen, Deutschland) benutzt (Abbildung 14). Initial wurde die

Oberflächenrauigkeit nach dem Abstrahlen mit Aluminiumoxid (Al_2O_3), nach der Oberflächenaktivierung mit visio.link bzw. pekk bond, und nach dem Auftragen von Opaker gemessen. Nach der Oberflächenaktivierung mit kaltem Plasmaverfahren wurde die Rauigkeitsmessung wegen der zeitlichen Begrenzung der Oberflächenaktivierung nicht durchgeführt.

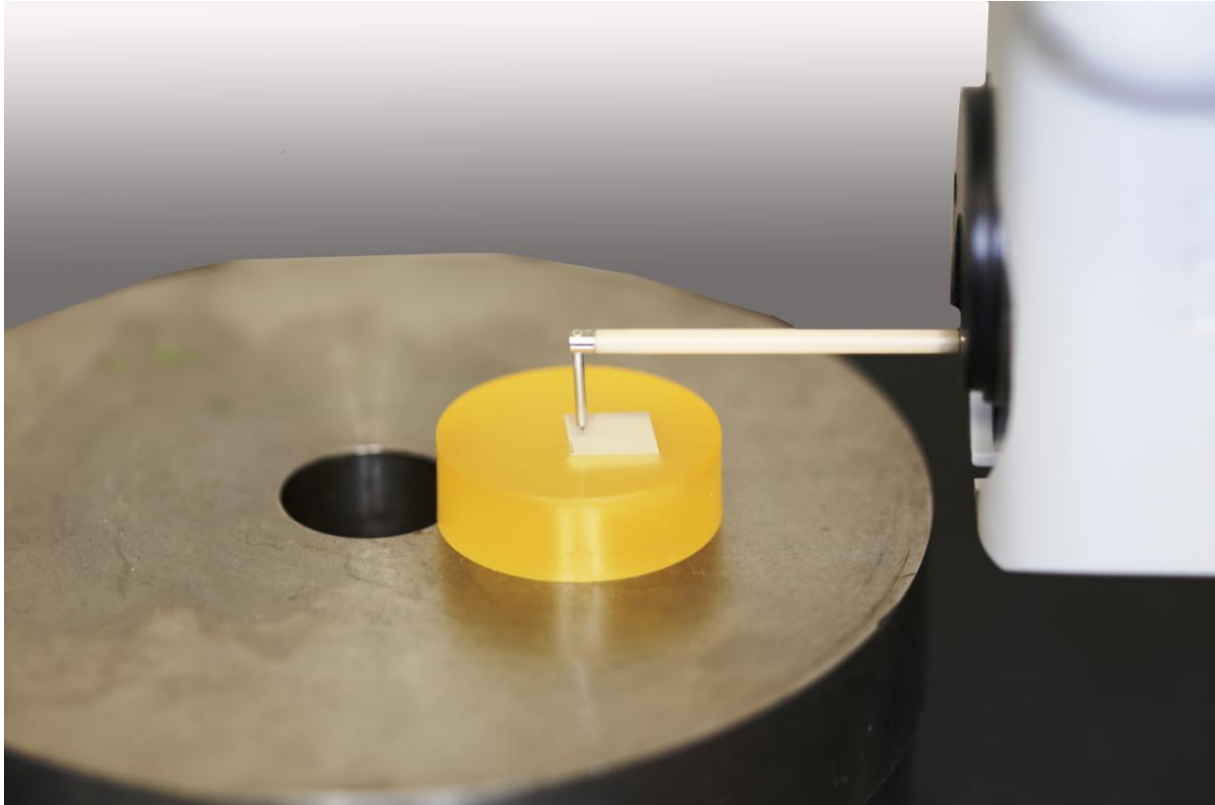


Abbildung 14 – Rauigkeitsmessung

4.6. Applikation der verschiedenen Kunststoffe

Im nächsten Schritt wurden die Gruppen weiter nach den benutzten Kunststoffen unterteilt:

- I) fließfähiger Verblendkunststoff auf Dimethacrylatbasis (Anaxblend Dentin Paste, anaxdent)
- II) stopfbarer Verblendkunststoff auf Dimethacrylatbasis (Anaxblend Dentin Flow, anaxdent)
- III) PMMA-basierter Prothesenkunststoff (Anaxdent Acryline, anaxdent)

1200 standardisierte Hülzen aus transparentem Polymethylmethacrylat mit einem Innendurchmesser der Kontaktfläche von 2,9 mm und einer Gesamtlänge von 10 mm wurden hergestellt (SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham, Deutschland), anschließend mit jeweils einem der vorliegenden Kunststoffe gefüllt und auf der PEKK-Oberfläche nach Herstellerangaben verklebt. Jede hier hergestellte Gruppe bestand aus 40 Prüfkörpern. Die PMMA-Hülse wurde bis mindestens 1 mm oberhalb der Verbreiterung befüllt, um später unter Anwendung der Zugkraft nicht herausrutschen zu können (Abbildung 15) Die Klebefläche betrug $6,6 \text{ mm}^2$. Die genauen Maße sind in Abbildung 16 angegeben.

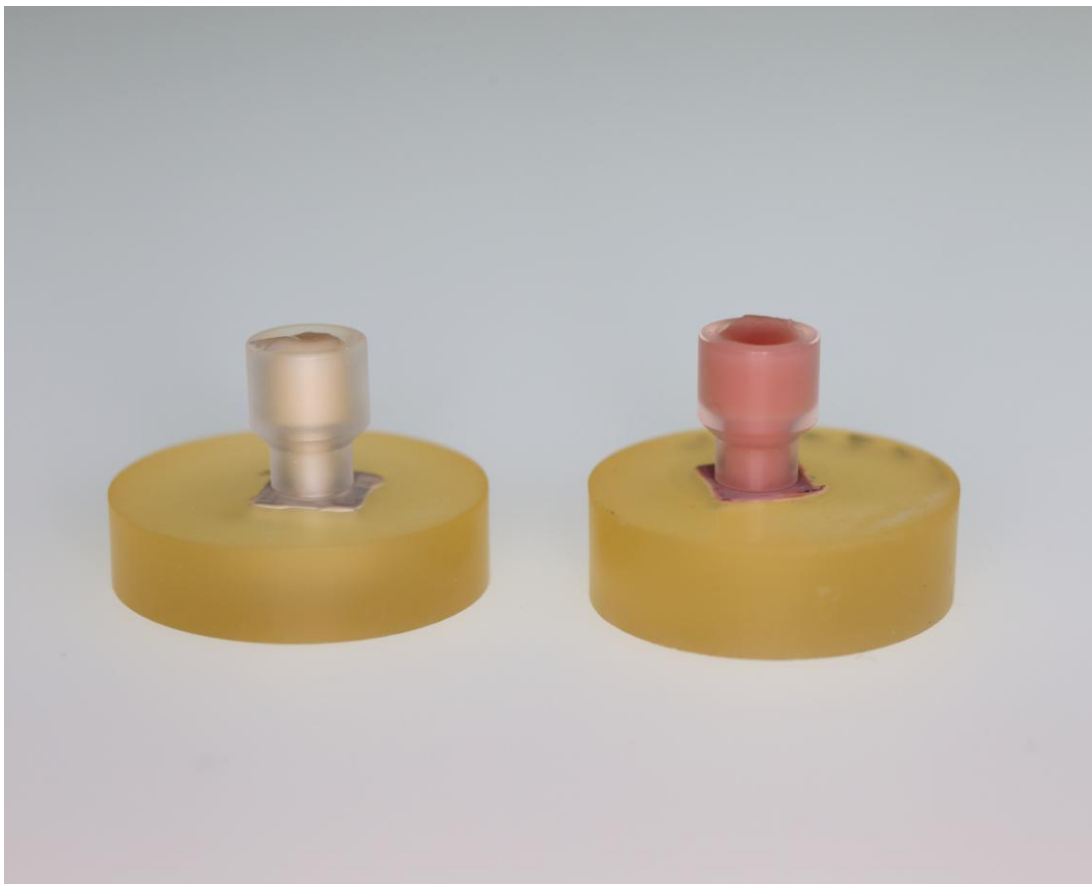


Abbildung 15 – mit Verblend- bzw. Prothesenkunststoff abgefüllte Plexiglashülzen

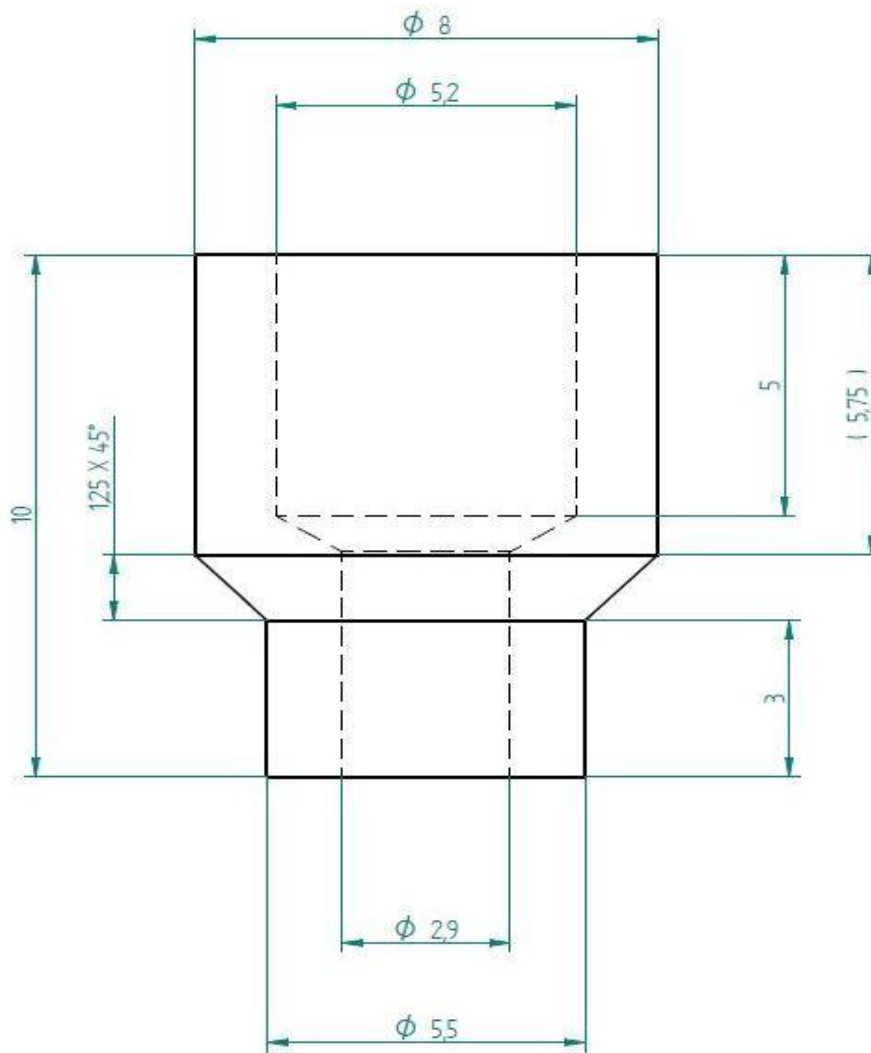


Abbildung 16 – Querschnitt einer PMMA-Hülse (Angaben in mm)

4.7. Wasserlagerung und künstliche Alterung

Jede Gruppe wurde vor dem Zugversuch auch nach Lagerungs- und Alterungsart aufgeteilt:

1. 37 °C-Wasserbad in einem Inkubator (HERACell 150, Thermo Scientific, Waltham, USA) für 24 Stunden
2. 37 °C-Wasserbad in einem Inkubator (HERACell 150, Thermo Scientific) für 24 Stunden, danach 10.000 Zyklen im Thermolastwechsler zwischen 5 und 55 °C

Die künstliche Alterung erfolgte in einem Thermolastwechsler (THE-1100, SD Mechatronik GmbH), der aus zwei Wasserbädern mit den Temperaturen 5 °C und 55 °C bestand. Die Prüfkörper wurden in einem Prüfkörperkorb im jeweiligen Wasserbad 20 s lang gehalten, bevor der Korb ins andere Bad wechselte. Als Alterungsprozess erfolgten 10.000 dieser

thermischen Zyklen (Abbildung 17). Vor dem Zugversuch wurden die Prüfkörper eine Stunde lang bei Raumtemperatur entspannt.



Abbildung 17 – Thermolastwechsler

4.8. Messung der Verbundfestigkeit

Die Verbundfestigkeit von unterschiedlichen Kunststoffen zu unterschiedlich vorbehandelten PEKK-Prüfkörpern wurde mit Hilfe des Zugversuchs gemessen. Nach dem Entspannen bei Zimmertemperatur wurde jeder Prüfkörper in eine Zugversuch-Vorrichtung in einer Universalprüfmaschine (1445MOPS, Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) eingespannt. Mit dem Softwareprogramm testXpert II V3.6 (Zwick) wurden die Daten erfasst und visualisiert. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 5 mm/min, die maximal tolerierte Kraft bis zum Bruch wurde in Newton gemessen. Dabei wurde die Zugfestigkeit nach der Formel $\text{Kraft beim Versagen} / \text{Verbundfläche in } \text{N} / \text{mm}^2 = \text{MPa}$ berechnet.

4.9. Analyse der Bruchbilder

Für die Analyse der Bruchbilder wurde ein Stereo-Mikroskop (DV4, Carl Zeiss, Jena, Deutschland) mit einer 16-fachen Vergrößerung verwendet. Die Bruchbilder wurden wie folgt eingeteilt (Abbildung 18):

- i) Adhäsiver Bruch
- ii) Kohäsiver Bruch im Verblend- bzw. Prothesenkunststoff
- iii) Kohäsiver Bruch im PEKK-Werkstoff
- iv) Gemischter Bruch

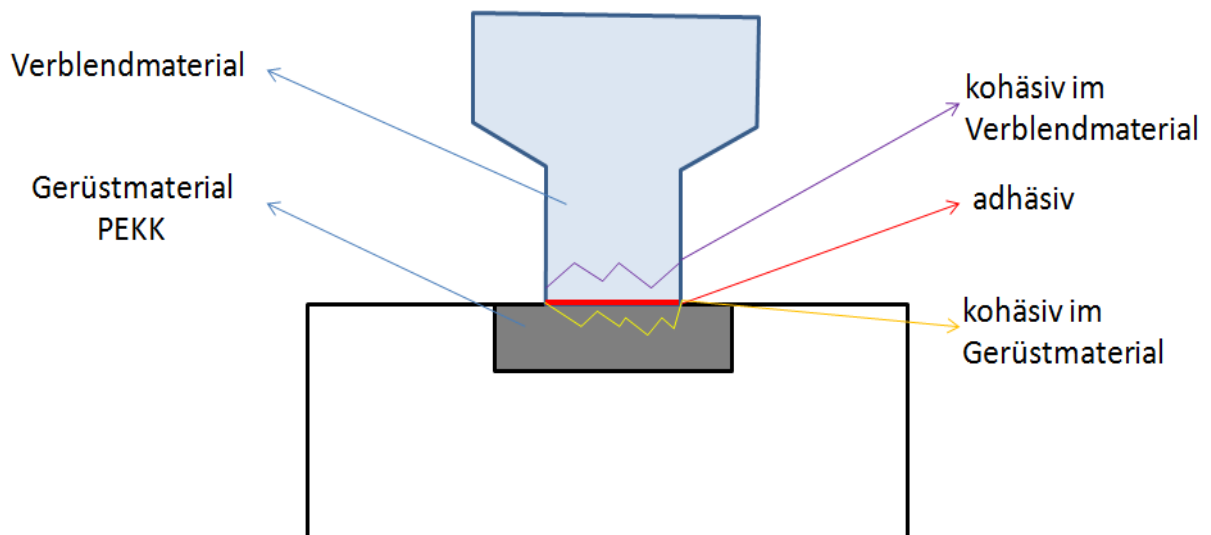


Abbildung 18 – Graphische Darstellung der Bruchbilder

4.10. Statistische Auswertung

Zur Auswertung der Daten wurde die Software IBM SPSS Statistics (IBM, New York, USA) benutzt. Die Bestimmung der Normalverteilung erfolgte mittels des Kolmogorow-Smirnow-Tests. Es wurde keine ausreichende Normalverteilung festgestellt. Der Kruskal-Wallis-Test und Mann-Whitney-U-Test wurden benutzt, um signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen feststellen zu können. Ebenso wurde die Effektstärke berechnet und mit partiellem

Eta-Quadrat ausgegeben. Die signifikanten Unterschiede zwischen den Oberflächenrauigkeiten wurden mit Hilfe des Wilcoxon-Rang-Tests bestimmt. Die relative Häufigkeit der Bruchbilder konnte mittels der Ciba-Geigy-Tabelle festgestellt werden. Die Überlebensrate wurde mittels Lebenszeitanalyse nach Kaplan und Meier beurteilt. Zur Schätzung des Einflusses unabhängiger Variablen auf die Überlebenszeit der Prüfkörper wurde die Cox-Regression durchgeführt. Das Signifikanzniveau wurde auf $\alpha = 0.05$ festgesetzt.

5. Ergebnisse

Der Kolmogorow-Smirnow-Tests zeigte, dass bei den vorliegenden Verbundfestigkeitswerten keine ausreichende Normalverteilung vorliegt. Insgesamt waren 27% der Gruppen nicht normalverteilt.

Die stärksten Einflüsse auf die Verbundfestigkeitswerte stellte sich für die Oberflächenaktivierung heraus ($p < 0,001$; partielles eta Quadrat $\eta_p^2 = 0,370$), gefolgt von der Kunststoffart ($p < 0,001$; $\eta_p^2 = 0,083$) und dem Alterungsgrad ($p < 0,001$; $\eta_p^2 = 0,030$). Ein signifikanter Einfluss wurde auch für die Kompositarten ($p < 0,001$; $\eta_p^2 = 0,026$) und die Applikation von Opaker ($p = 0,002$; $\eta_p^2 = 0,008$) festgestellt.

Die Tabellen 4, 5 und 6 zeigen die Verbundfestigkeitswerte für unterschiedlich vorbehandelte PEKK-Substrate bei unterschiedlichen Kunststoffen, darunter: Median, Minimum (Min), Maximum (Max), Interquartilbereich (IQB), Mittelwert mit Standardabweichung (MW(SD)) und 95% Konfidenzintervall (95% KI).

Tabelle 4 – Median, Minimum (Min), Maximum (Max), Interquartilbereich (IQB), Mittelwert mit Standardabweichung (MW(SD)) und 95% Konfidenzintervall (95% KI) der unterschiedlich vorbehandelten PEKK-Substrate, die mit fließfähigen Kunststoff verblendet wurden

Fließfähiger Verblendkunststoff						
Vorbehandlung						
24 h H2O	Median	Min	Max	IQB	MW(SD)	95% KI
Ohne OA, mit Opaker	15,5	6,97	34,2	12,2	17,3 (7,35) ^{cd β} _A	13,8; 20,7
Ohne OA, ohne Opaker	6,7	4,55	10,1	3,32	6,90 (1,71) ^{b β} _{A ■}	6,10; 7,71
Visio.link, mit Opaker	26,2	17,9	43,6	11,2	28,7 (7,63) ^{*de α} _A	25,1; 32,3
Visio.link, ohne Opaker	26,5	17,7	45,3	17	29,3 (9,18) ^{de β} _A	25,0; 33,6
Pekk bond, mit Opaker	20,1	12,4	44,2	14,4	23,4 (9,63) ^{cd α} _A	18,9; 27,9
Pekk bond, ohne Opaker	11,4	5,06	34,4	12,7	15,0 (8,54) ^{*c α} _A	11,0; 19,0
Plasma, mit Opaker	16,8	8,73	26,8	6,67	17,3 (4,81) ^{c β} _A	15,0; 19,5
Plasma, ohne Opaker	6,05	0,28	13,7	4,61	6,70 (3,60) ^{b α} _{A ■}	5,02; 8,38
Plasma+visio.link, mit Opaker	31,7	22,1	53,8	13,9	32,6 (9,37) ^{*de β} _A	28,2; 37,0

Plasma+pekk bond, mit Opaker	25,3	19,4	46,7	9,96	28,0 (8,10) ^{de_A α}	24,3; 31,8
24 h H ₂ O + 10.000 TZ						
Ohne OA, mit Opaker	4,32	0	16,7	9,42	6,29 (5,56) ^{b_B αβ}	3,69; 8,89
Ohne OA, ohne Opaker	0	0	7,89	2,27	1,34 (2,57) ^{*a_B α ■}	0,14; 2,55
Visio.link, mit Opaker	24,9	12,3	43,2	12,6	26,7 (8,45) ^{de_A αβ}	22,8; 30,7
Visio.link, ohne Opaker	22,5	11,2	42	20,5	24,9 (10,8) ^{d_A αβ}	19,8; 30,0
Pekk bond, mit Opaker	17,8	0	35,9	11,6	19,0 (8,44) ^{c_A β}	15,1; 23,0
Pekk bond, ohne Opaker	8,8	0	32,3	20,9	11,3 (10,3) ^{b_A α}	6,46; 16,1
Plasma, mit Opaker	16,4	0	25,3	5,52	15,3 (5,59) ^{bc_A β}	12,6; 17,9
Plasma, ohne Opaker	6,7	0	10,8	8,19	5,31 (3,85) ^{*b_A β ■}	3,51; 7,11
Plasma+visio.link, mit Opaker	31,9	23,3	58,6	13,8	35,2 (9,81) ^{*e_A β}	30,6; 39,8
Plasma+pekk bond, mit Opaker	19,3	13,7	33,2	5	20,4 (5,13) ^{*cd_B α}	18,0; 22,8

* – Gruppe nicht normalverteilt

a,b,c,d,e,f – signifikante Unterschiede zwischen Gruppen mit unterschiedlicher Vorbehandlung innerhalb der Gruppen mit dem gleichen Kunststoff

A, B – signifikante Unterschiede zwischen Gruppen mit der gleichen Vorbehandlung und demselben Kunststoff aber unterschiedlicher Alterung

α,β,γ – signifikante Unterschiede zwischen Gruppen mit der gleichen Vorbehandlung und Alterung aber unterschiedlichem Kunststoff

■ – Signifikant niedrigere Werte zwischen den Gruppen mit der gleichen Oberflächenaktivierung, Alterung und demselben Kunststoff unterscheiden sich nach Auftragen von Opaker

Die höchsten Verbundfestigkeitswerte beim fließfähigen Verblendkunststoff unter den Gruppen ohne Thermolast wurden bei Vorbehandlung mit kaltem Plasma kombiniert mit Visio.link und Opaker dokumentiert. Keine signifikanten Unterschiede wiesen die Gruppe mit Visio.link ohne Opaker, die Gruppe mit Visio.link und Opaker und die Gruppe, die mit kaltem Plasma, pekk bond und Opaker vorbehandelt wurde, auf. Unter den Gruppen mit Thermolastbehandlung wurden ebenfalls die höchsten Verbundfestigkeitswerte bei der Gruppe, die mit Plasma, Visio.link und Opaker vorbehandelt wurde, wobei die Werte noch höher waren als die Ausgangssituation ohne Thermolast dokumentiert. Die mit Visio.link und Opaker vorbehandelte Gruppe wies keinen signifikanten Unterschied auf.

Das entsprechende Boxplotdiagramm ist in Abbildung 19 zu sehen.

Tabelle 5 – Median, Minimum (Min), Maximum (Max), Interquartilbereich (IQB), Mittelwert mit Standardabweichung (MW(SD)) und 95% Konfidenzintervall (95% KI) der unterschiedlich vorbehandelten, mit stopfbarem Kunststoff verblendeten PEKK-Substrate

stopfbarer Verblendkunststoff						
Vorbehandlung						
24 h H2O	Median	Min	Max	IQB	MW(SD)	95% KI
Ohne OA, mit Opaker	14,1	6,65	20,2	3,59	13,8 (3,12) ^{d β}	12,3; 15,3
Ohne OA, ohne Opaker	1,96	0,05	9,99	2,71	2,86 (2,40) ^{*b α ■}	1,73; 3,98
Visio.link, mit Opaker	24,3	15,3	30,9	6,06	24,4 (3,90) ^{f α}	22,6; 26,3
Visio.link, ohne Opaker	18,9	10,5	29,8	5,8	18,9 (4,67) ^{e α ■}	16,7; 21,1
Pekk bond, mit Opaker	18,9	6,7	26,7	5,04	18,5 (4,65) ^{e α}	16,4; 20,7
Pekk bond, ohne Opaker	12	6,05	17,7	2,94	12,3 (2,95) ^{c α ■}	10,9; 13,6
Plasma, mit Opaker	15,7	5,2	26,2	7,75	16,5 (5,03) ^{de β}	14,1; 18,9
Plasma, ohne Opaker	4,5	0	8,05	3,61	4,13 (2,42) ^{bc α ■}	3,00; 5,27
Plasma+visio.link, mit Opaker	22,1	14,5	30,5	6,36	21,7 (4,16) ^{ef α}	19,8; 23,7
Plasma+pekk bond, mit Opaker	25,2	18,9	34,2	5,61	24,4 (3,73) ^{f α}	22,7; 26,2
24 h H2O + 10.000 TZ						
Ohne OA, mit Opaker	11,3	0	22	11,8	10,6 (6,43) ^{cd β}	7,59; 13,6
Ohne OA, ohne Opaker	0	0	6,03	3,93	1,37 (2,19) ^{*ab α ■}	0,35; 2,40
Visio.link, mit Opaker	22	11,3	37,9	10,6	22,9 (6,48) ^{ef α}	19,8; 25,9
Visio.link, ohne Opaker	18	0	27,9	7,76	18,4 (6,57) ^{de α}	15,3; 21,5
Pekk bond, mit Opaker	15,4	4,03	30,8	5,47	16,3 (5,80) ^{de αβ}	13,6; 19,1
Pekk bond, ohne Opaker	6,36	0	20,9	14,4	7,97 (6,87) ^{c α ■}	4,76; 11,2
Plasma, mit Opaker	14,1	0	19,8	5,52	14,0 (4,48) ^{d β}	11,9; 16,1
Plasma, ohne Opaker	0	0	4,6	0	0,76 (1,59) ^{*a β ■}	0,01; 1,51
Plasma+visio.link, mit Opaker	25,8	16,4	37,4	6,86	26,0 (5,28) ^{f α}	23,5; 28,5
Plasma+pekk bond, mit Opaker	18,6	0	40	7,37	17,5 (8,57) ^{de α}	13,5; 21,5

* – Gruppe nicht normalverteilt

a,b,c,d,e,f – signifikante Unterschiede zwischen Gruppen mit unterschiedlicher Vorbehandlung innerhalb der Gruppen mit dem gleichen Kunststoff

A,B – signifikante Unterschiede zwischen Gruppen mit der gleichen Vorbehandlung und dem selben Kunststoff aber unterschiedlicher Alterung

α,β,γ – signifikante Unterschiede zwischen Gruppen mit der gleichen Vorbehandlung und Alterung aber unterschiedlichem Kunststoff

■ – Signifikant niedrigere Werte zwischen den Gruppen mit der gleichen Oberflächenaktivierung, Alterung und demselben Kunststoff unterscheiden sich nach Auftragen von Opaker

Unter den Gruppen ohne Thermolastalterung wurden die höchsten Verbundfestigkeitswerte beim stopfbaren Verblendkunststoff die mit Plasma, Pekk bond und Opaker, sowie mit Visio.link und Opaker vorbehandelten Gruppen festgestellt. Keinen signifikanten Unterschied wies die mit Plasma, Visio.link und Opaker vorbehandelte Gruppe auf. Unter den mit Thermolast behandelten Gruppen zeigten die höchsten Verbundfestigkeitswerte die mit Plasma, Visio.link und Opaker vorbehandelten Substrate –höher sogar als die gleiche Gruppe ohne Thermolastbehandlung – gefolgt von der mit Visio.link und Opaker vorbehandelten Gruppe.

Das entsprechende Boxplotdiagramm ist in Abbildung 20 zu sehen.

Tabelle 6 – Median, Minimum (Min), Maximum (Max), Interquartilbereich (IQB), Mittelwert mit Standardabweichung (MW(SD)) und 95% Konfidenzintervall (95% KI) der unterschiedlich vorbehandelten mit einem Prothesenkunststoff verblendeten PEKK-Substrate

Prothesenkunststoff						
Vorbehandlung						
24 h H2O	Median	Min	Max	IQB	MW(SD)	95% KI
Ohne OA, mit Opaker	6,33	0,24	18,2	7,27	7,07 (5,27) ^{bc α} ■	4,60; 9,53
Ohne OA, ohne Opaker	25,1	11,8	51,2	15,6	25,6 (10,3) ^{cd γ}	20,8; 30,4
Visio.link, mit Opaker	39,5	6,94	70,3	21,7	41,2 (17,2)^{e β}	33,1; 49,2
Visio.link, ohne Opaker	25,5	14,3	19,4	13,2	28,6 (10,8)^{de β}	23,6; 33,7
Pekk bond, mit Opaker	10,1	0,53	45,3	21,4	15,4 (13,7) ^{*c α}	9,02; 21,8
Pekk bond, ohne Opaker	22,7	5,52	42,4	17	25,9 (10,6) ^{cd β}	20,9; 30,9
Plasma, mit Opaker	4,82	1,39	17,4	7,75	6,25 (5,15) ^{*b α} ■	3,84; 8,66
Plasma, ohne Opaker	21,4	10,3	50,2	17,1	23,8 (11,3) ^{*cd β}	18,5; 29,2
Plasma+visio.link, mit Opaker	34,8	6,83	82,7	15	37,6 (18,9)^{de β}	28,7; 46,4
Plasma+pekk bond, mit Opaker	27,7	1,33	48	13,5	27,0 (11,6) ^{cde α}	21,6; 32,5
24 h H2O + 10.000 TZ						
Ohne OA, mit Opaker	4,27	0	13,4	5,16	4,87 (4,16) ^{b α} ■	2,92; 6,81
Ohne OA, ohne Opaker	26,5	11,9	38	11,8	26,4 (7,09) ^{d β}	23,1; 29,7
Visio.link, mit Opaker	30,2	15,5	65,2	20,6	33,3 (14,9)^{de β}	26,3; 40,2
Visio.link, ohne Opaker	27	14	47,9	11,6	26,8 (8,56) ^{d β}	22,8; 30,8

Pekk bond, mit Opaker	7,45	0	32,3	7,69	9,84 (9,47) ^{*bc_A α ■}	5,41; 14,3
Pekk bond, ohne Opaker	22,9	13,8	40,2	14,4	24,3 (7,84) ^{cd_A β}	20,6; 28,0
Plasma, mit Opaker	0	0	13,8	0	0,92 (3,11) ^{*a_B α ■}	0,53; 2,37
Plasma, ohne Opaker	13,7	3,71	18,2	6,48	13,7 (3,78) ^{c_A γ}	11,9; 15,5
Plasma+visio.link, mit Opaker	33	18,2	68,3	21,6	37,5 (13,9)^{*e_A β}	31,0; 44,0
Plasma+pekk bond, mit Opaker	24,2	0	45,2	19,3	19,3 (13,2) ^{cd_A α}	13,1; 25,4

* – Gruppe nicht normalverteilt

a,b,c,d,e,f – signifikante Unterschiede zwischen Gruppen mit unterschiedlicher Vorbehandlung innerhalb der Gruppen mit dem gleichen Kunststoff

A,B – signifikante Unterschiede zwischen Gruppen mit der gleichen Vorbehandlung und dem selben Kunststoff aber unterschiedlicher Alterung

α,β,γ – signifikante Unterschiede zwischen Gruppen mit der gleichen Vorbehandlung und Alterung aber unterschiedlichem Kunststoff

■ – Signifikant niedrigere Werte zwischen den Gruppen mit der gleichen Oberflächenaktivierung, Alterung und demselben Kunststoff unterscheiden sich nach Auftragen von Opaker

Beim Prothesenkunststoff stellten sich die höchsten Verbundfestigkeitswerte unter den Gruppen ohne Thermolast bei Vorbehandlung mit Visio.link und Opaker heraus. Keine signifikanten Unterschiede wiesen die Gruppe mit kaltem Plasma, Visio.link und Opaker und die Gruppe, die mit Visio.link aber ohne Opaker vorbehandelt wurde, auf. Unter den Gruppen mit Thermolastbehandlung wurden ebenfalls die höchsten Verbundfestigkeitswerte bei der mit Plasma, Visio.link und Opaker vorbehandelten Gruppe dokumentiert. Dazu wies noch die mit Visio.link und Opaker vorbehandelte Gruppe keinen signifikanten Unterschied auf.

Das entsprechende Boxplotdiagramm ist in Abbildung 21 zu sehen.

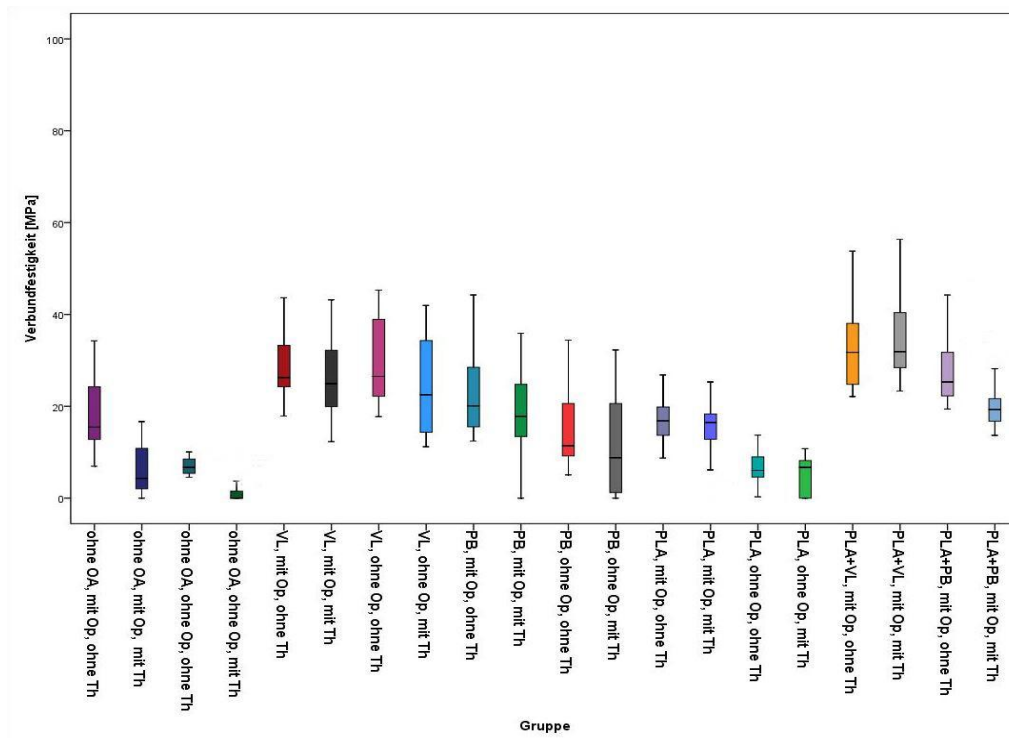


Abbildung 19 – Boxplotdiagramm: Verbundfestigkeiten bei unterschiedlich vorbehandelten und mit fließfähigem Verblendkunststoff verblendeten PEKK-Substraten (in MPa)

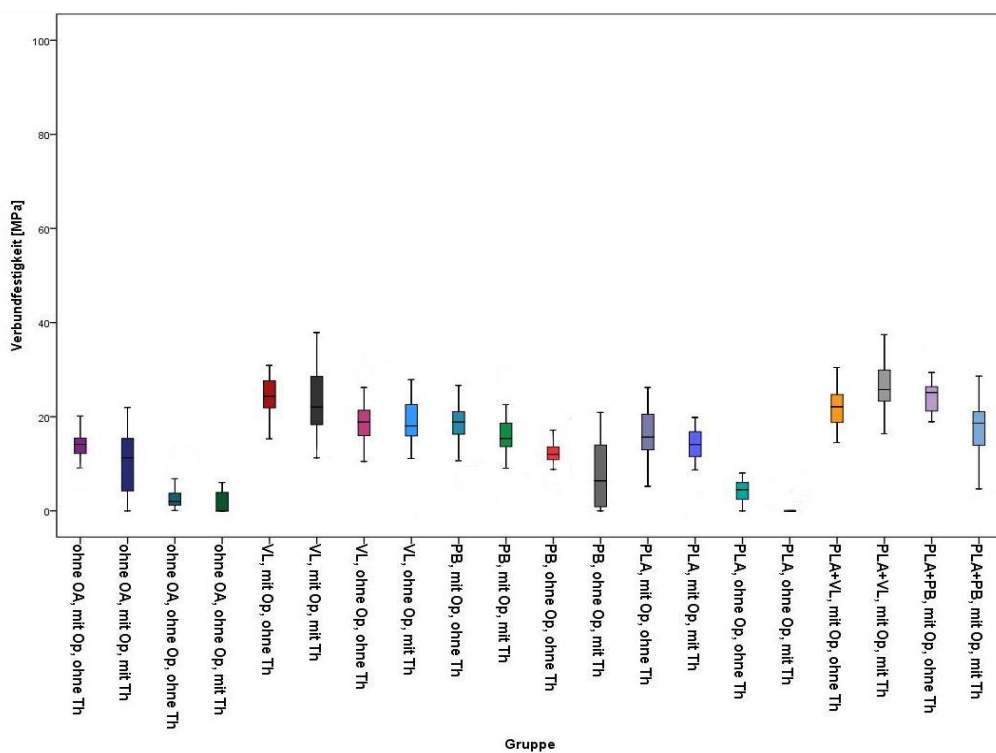


Abbildung 20 – Boxplotdiagramm: Verbundfestigkeiten bei unterschiedlich vorbehandelten und mit stopfbarem Verblendkunststoff verblendeten PEKK-Substraten (in MPa)

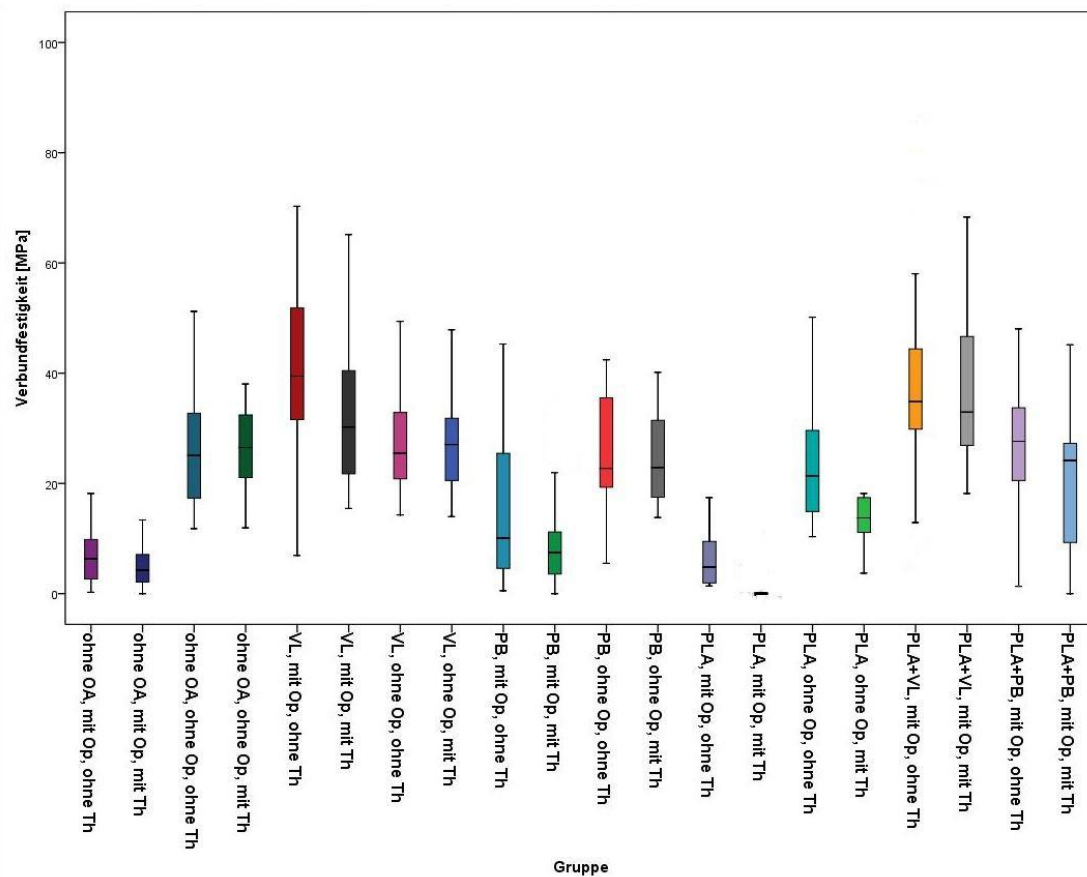


Abbildung 21 – Boxplotdiagramm: Verbundfestigkeiten bei unterschiedlich vorbehandelten und mit Prothesenkunststoff verblendeten PEKK-Substraten (in MPa)

Bei der Bruchbildanalyse wurden relative Häufigkeiten untersucht. Es lässt sich beobachten, dass der Großteil aller Prüfkörper adhäsiv gebrochen ist. Beim fließfähigen Verblendkunststoff ohne Thermolastbehandlung weisen vier Gruppen mindestens einen kohäsiven Bruch im Kunststoff auf. Bei der mit Plasma, Visio.link und Opaker vorbehandelten Gruppe brachen 35% der Prüfkörper kohäsiv im Kunststoff. Nach der künstlichen Alterung im Thermolastwechsler wiesen zwei Gruppen kohäsive Brüche auf: die mit Plasma, Visio.link und Opaker, sowie die mit Visio.link und Opaker vorbehandelten Gruppen. In den Tabellen 7, 8 und 9 sind die relativen Häufigkeiten und Konfidenzintervalle der Brucharten für unterschiedlich vorbehandelte PEKK-Substrate bei unterschiedlichen Kunststoffarten dargestellt.

Tabelle 7 – relative Häufigkeiten und Konfidenzintervalle der unterschiedlich vorbehandelten mit einem fließfähigen Verblendkunststoff verblendeten PEKK-Substrate (Angabe in %)

Fließfähiger Verblendkunststoff		
Vorbehandlung		
24 h H ₂ O	adhäsiv	kohäsiv im Kunststoff
Ohne OA, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Ohne OA, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Visio.link, mit Opaker	95 (74; 100)	5 (0; 25)
Visio.link, ohne Opaker	95 (74; 100)	5 (0; 25)
Pekk bond, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Pekk bond, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma+visio.link, mit Opaker	65 (39; 85)	35 (14; 60)
Plasma+pekk bond, mit Opaker	85 (61; 97)	15 (2; 38)
24 h H ₂ O + 10.000 TZ		
Ohne OA, mit Opaker ₃	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Ohne OA, ohne Opaker ₁₅	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Visio.link, mit Opaker	90 (67; 99)	10 (0; 32)
Visio.link, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Pekk bond, mit Opaker ₁	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Pekk bond, ohne Opaker ₅	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, mit Opaker ₁	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma+visio.link, mit Opaker	85 (61; 97)	15 (2; 38)
Plasma+pekk bond, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Tiefgestellte Zahl – Anzahl der vor dem Zugversuch debondeten Prüfkörper		

Bei den Prüfkörpern mit einem stopfbaren Kunststoff lassen sich die kohäsiven Brüche bei drei unterschiedlich vorbehandelten Gruppen beobachten. Dazu gehören die mit Visio.link und Opaker, die ohne Oberflächenaktivierung und Opaker und die mit Plasma, Visio.link und

Opaker vorbehandelten Gruppen. Nach der Thermolastbehandlung lassen sich die kohäsiven Brüche im Kunststoff auch bei drei Gruppen erkennen. Darunter sind wieder die mit Plasma, Visio.link und Opaker, sowie die mit Plasma und Opaker vorbehandelte Gruppe.

Tabelle 8 – relative Häufigkeiten und Konfidenzintervalle der unterschiedlich vorbehandelten mit einem stopfbaren Verblendkunststoff verblendeten PEKK-Substrate (Angabe in %)

stopfbarer Verblendkunststoff		
Vorbehandlung		
24 h H2O	adhäsiv	kohäsiv im Kunststoff
Ohne OA, mit Opaker	95 (74; 100)	5 (0; 25)
Ohne OA, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Visio.link, mit Opaker	90 (67; 99)	10 (0; 32)
Visio.link, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Pekk bond, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Pekk bond, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, ohne Opaker ₂	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma+visio.link, mit Opaker	95 (74; 100)	5 (0; 25)
Plasma+pekk bond, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
24 h H2O + 10.000 TZ		
Ohne OA, mit Opaker ₁	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Ohne OA, ohne Opaker ₁₄	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Visio.link, mit Opaker	90 (67; 99)	10 (0; 32)
Visio.link, ohne Opaker ₁	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Pekk bond, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Pekk bond, ohne Opaker ₅	95 (74; 100)	5 (0; 25)
Plasma, mit Opaker ₁	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, ohne Opaker ₁₆	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma+visio.link, mit Opaker	45 (22; 69)	55 (30; 77)
Plasma+pekk bond, mit Opaker ₁	90 (67; 99)	10 (0; 32)
Tiefgestellte Zahl – Anzahl der vor dem Zugversuch debondeten Prüfkörper		

Bei den Prüfkörpern, die mit PMMA-Prothesenkunststoff verblendet wurden, lassen sich bei den Gruppen ohne künstliche Alterung im Thermolast ausschließlich adhäsive Brüche beobachten. Unter den Gruppen nach 10.000 thermischen Zyklen gab es nur bei einer Gruppe kohäsiv im Kunststoff frakturierten Prüfkörper. Diese Gruppe erreichte die höchsten Verbundfestigkeitswerte.

In Tabelle 9 werden die relativen Häufigkeiten und Konfidenzintervalle der Brucharten für unterschiedlich vorbehandelte PEKK-Substrate dargestellt, die mit PMMA-Kunststoff verblendet wurden.

Tabelle 9 – relative Häufigkeiten und Konfidenzintervalle der unterschiedlich vorbehandelten mit einem PMMA-Kunststoff verblendeten PEKK-Substrate (Angabe in %)

Prothesenkunststoff		
Vorbehandlung		
24 h H ₂ O	adhäsiv	kohäsiv im Kunststoff
Ohne OA, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Ohne OA, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Visio.link, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Visio.link, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Pekk bond, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Pekk bond, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma+visio.link, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma+pekk bond, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
24 h H ₂ O + 10.000 TZ		
Ohne OA, mit Opaker ₄	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Ohne OA, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Visio.link, mit Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Visio.link, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Pekk bond, mit Opaker ₃	100 (82; 100)	0 (0; 17)

Pekk bond, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, mit Opaker ₁₆	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma, ohne Opaker	100 (82; 100)	0 (0; 17)
Plasma+visio.link, mit Opaker	95 (74; 100)	5 (0; 25)
Plasma+pekk bond, mit Opaker ₄	100 (82; 100)	0 (0; 17)

Tiefgestellte Zahl – Anzahl der vor dem Zugversuch debondeten Prüfkörper

Beim Kruskal-Wallis-Test stellte sich heraus, dass sowohl das Korundstrahlen als auch das Auftragen von Opaker auf die Oberfläche zu höchst signifikanten Unterschieden zwischen den Rauheitswerten der verschiedenen Gruppen untereinander führt (für beide gilt $p < 0,001$). Der anschließend durchgeführte Mann-Whitney-U-Test zeigte zudem hochsignifikante Unterschiede bei den Werten der Oberflächenrauigkeit nach dem Auftragen von Opaker zwischen der Gruppe, die mit Plasma und Opaker vorbehandelt, auf die danach der fließfähige Kunststoff aufgetragen und die im Thermolastwechsel künstlich gealtert wurde, und drei anderen unterschiedlich vorbehandelten Gruppen: i) fließfähiger Kunststoff, mit visio.link und Opaker vorbehandelt, im Thermolast gealtert ($p = 0,012$); ii) stopfbarer Kunststoff, mit Plasma, visio.link und Opaker vorbehandelt ($p = 0,03$); iii) stopfbarer Kunststoff, mit visio.link und Opaker vorbehandelt, im Thermolast gealtert ($p = 0,032$).

Beim Wilcoxon-Rang-Test wurden signifikant kleinere Oberflächenrauheitswerte nach dem Auftragen von Opaker im Vergleich zu den Oberflächenrauheitswerten nach dem Korundstrahlen bei 75% der Gruppen festgestellt.

Zum Beurteilen der Überlebensrate wurde eine Lebenszeitanalyse nach Kaplan und Meier durchgeführt. Der Breslow-Test machte höchstsignifikante Unterschiede zwischen den Lebenszeiten unter den unterschiedlich vorbehandelten Prüfkörpern in den Verblendkunststoffgruppen ($p < 0,001$) deutlich. Ebenso wurden höchstsignifikante Unterschiede zwischen den Lebenszeiten unter den unterschiedlich vorbehandelten Prüfkörpern in der Prothesenkunststoffgruppe ($p < 0,001$) beobachtet.

Die Überlebensfunktionen für unterschiedlich vorbehandelte Gruppen sind in Abbildungen 22, 23 bzw. 24, und die mediane Überlebensrate mit Konfidenzintervall in Tabellen 10, 11 und 12 dargestellt.

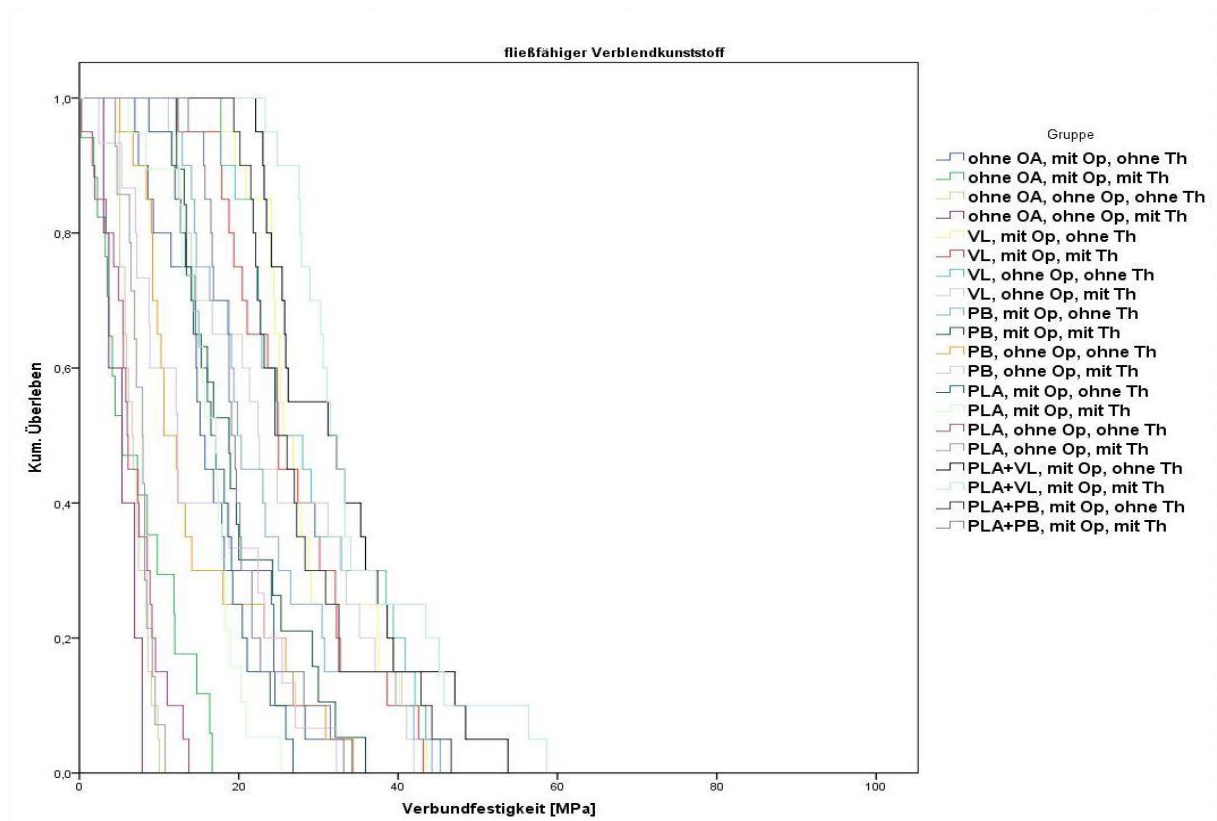


Abbildung 22 – Überlebensfunktion nach Kaplan und Meier: fließfähiger Verblendkunststoff (Angabe in MPa)

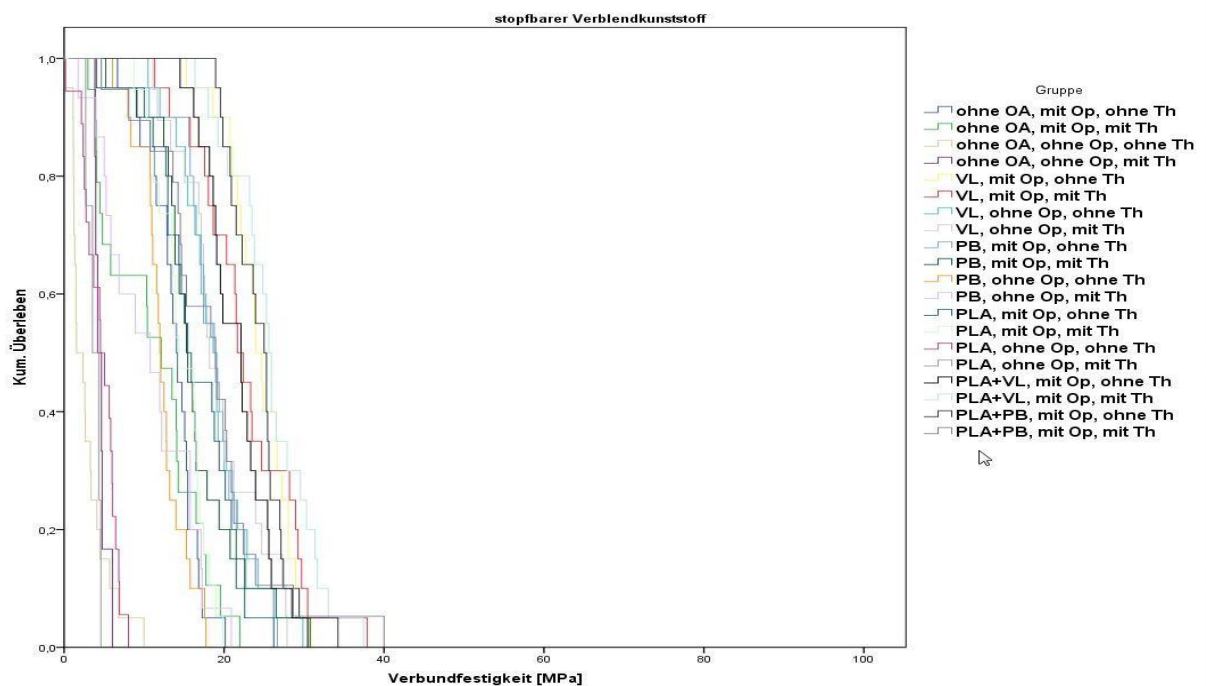


Abbildung 23– Überlebensfunktion nach Kaplan und Meier: stopfbarer Verblendkunststoff (Angabe in MPa)

Die längste Überlebenszeit lässt sich laut Abbildung für die mit Plasma, visio.link und Opaker vorbehandelte Gruppe sowohl mit als auch ohne thermischer Vorbelastung bestimmen. Die kürzesten Überlebenskurven lassen sich für die Gruppen ohne Oberflächenaktivierung und ohne Opaker, sowie mit Plasma aber ohne Opaker vorbehandelte Gruppen sowohl vor als auch nach der künstlichen Alterung im Thermolastwechsler erkennen.

Tabelle 10 – mediane Überlebensrate mit Konfidenzintervall beim fließfähigen Kunststoff

Fließfähiger Verblendkunststoff				
Vorbehandlung	24 h H ₂ O		24 h H ₂ O + 10.000 TZ	
	Median	95% KI	Median	95% KI
Ohne OA, mit Opaker	15,2	11; 18	5,38	0; 10
Ohne OA, ohne Opaker	6,64	4; 8	5,35	0; 9
Visio.link, mit Opaker	25,6	21; 29	24,8	21; 27
Visio.link, ohne Opaker	25,0	16; 33	22,4	18; 26
Pekk bond, mit Opaker	19,8	16; 22	18,8	13; 23
Pekk bond, ohne Opaker	10,6	6; 14	12,3	7; 17
Plasma, mit Opaker	16,5	13; 19	17,1	13; 20
Plasma, ohne Opaker	6,00	4; 7	7,92	5; 10
Plasma+visio.link, mit Opaker	31,2	16; 45	31,5	27; 35
Plasma+pekk bond, mit Opaker	24,5	19; 29	19,1	16; 21

Die längste Überlebenszeit lässt sich laut Abbildung für die mit Plasma, pekk bond und Opaker vorbehandelte Gruppe sowohl mit als auch ohne die thermische Vorbelastung feststellen. Das gilt auch für die mit visio.link und Opaker und die mit Plasma, visio.link und Opaker vorbehandelte Gruppe nach der thermischen Alterung. Die kürzeste Überlebenszeit wiesen die Gruppen ohne Oberflächenvorbehandlung und ohne Opaker auf, sowie Gruppe mit Plasmaaktivierung und ohne Opaker vorbehandelt, sowohl vor als auch nach der künstlichen Alterung im Thermolast.

Tabelle 11 – mediane Überlebensrate mit Konfidenzintervall beim stopfbaren Kunststoff

Stopfbarer Verblendkunststoff				
Vorbehandlung	24 h H2O		24 h H2O + 10.000 TZ	
	Median	95% KI	Median	95% KI
Ohne OA, mit Opaker	14,1	11; 16	12,1	6; 17
Ohne OA, ohne Opaker	1,56	0; 4	4,20	2; 6
Visio.link, mit Opaker	23,9	20; 26	21,7	18; 24
Visio.link, ohne Opaker	18,6	15; 21	18,2	14; 21
Pekk bond, mit Opaker	18,8	14; 23	15,3	13; 16
Pekk bond, ohne Opaker	12,0	10; 13	10,8	10; 13
Plasma, mit Opaker	15,5	12; 18	14,3	10; 18
Plasma, ohne Opaker	4,55	2; 6	3,55	0; 6
Plasma+visio.link, mit Opaker	22,1	16; 28	25,6	23; 27
Plasma+pekk bond, mit Opaker	25,0	22; 27	18,9	12; 25

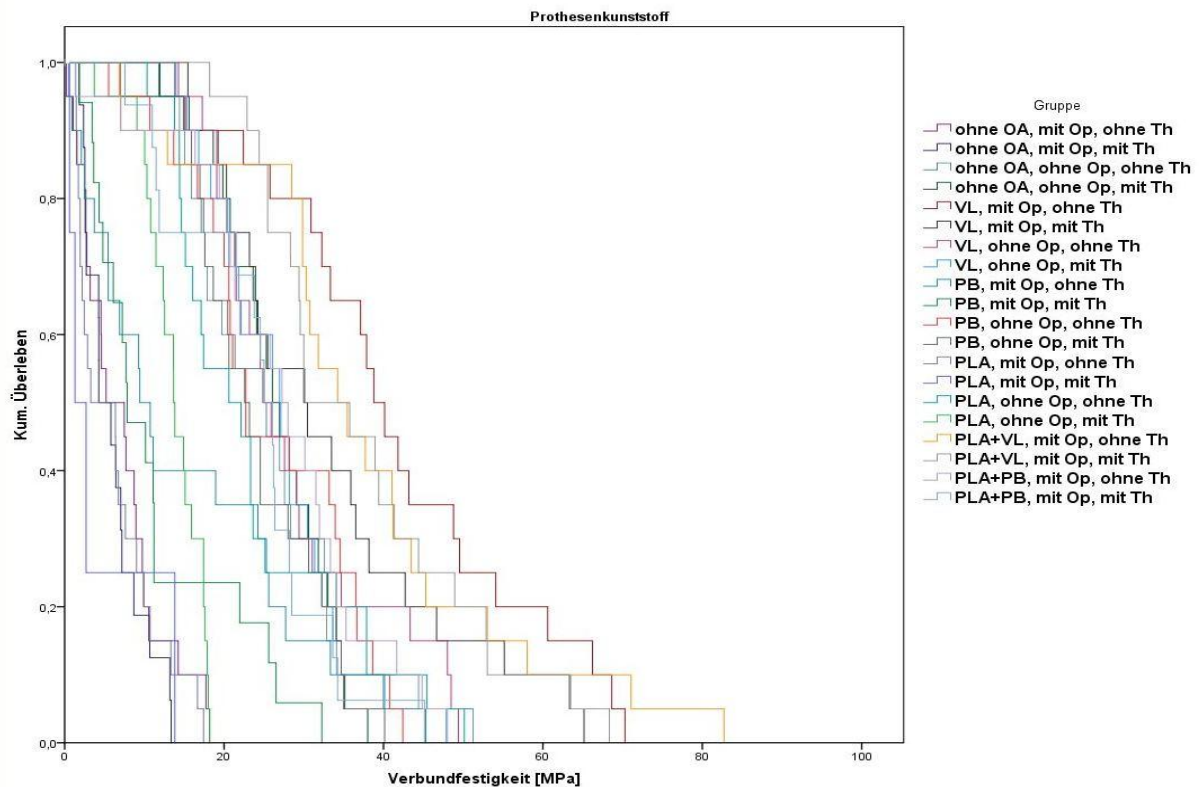


Abbildung 24 – Überlebensfunktion nach Kaplan und Meier: Prothesenkunststoff (Angabe in MPa)

Die längsten Überlebenszeiten lassen sich laut Abbildung für die mit Plasma, visio.link und Opaker und für die mit visio.link und Opaker vorbehandelten Gruppen sowohl mit als auch ohne die thermische Alterung bestimmen. Die kürzesten Überlebenskurven wurden bei der Gruppe ohne Oberflächenaktivierung und mit Opaker, sowie bei der mit Plasma und Opaker vorbehandelten Gruppe sowohl vor als auch nach der künstlichen Alterung im Thermolastwechsler beobachtet.

Tabelle 12 – mediane Überlebensrate mit Konfidenzintervall beim Prothesenkunststoff

Prothesenkunststoff				
Vorbehandlung	24 h H ₂ O		24 h H ₂ O + 10.000 TZ	
	Median	95% KI	Median	95% KI
Ohne OA, mit Opaker	5,20	0; 12	4,29	0; 8
Ohne OA, ohne Opaker	24,8	15; 34	26,1	21; 30
Visio.link, mit Opaker	38,8	32; 44	30,0	18; 41
Visio.link, ohne Opaker	25,0	21; 28	27,0	23; 30
Pekk bond, mit Opaker	9,42	5; 13	7,85	2; 12
Pekk bond, ohne Opaker	22,7	18; 27	22,6	15; 29
Plasma, mit Opaker	3,27	0; 11	1,30	0; 4
Plasma, ohne Opaker	20,6	9; 31	13,7	12; 15
Plasma+visio.link, mit Opaker	34,2	24; 43	30,2	16; 43
Plasma+pekk bond, mit Opaker	27,3	31; 33	25,0	21; 28

Zur Schätzung des Einflusses unabhängiger Variablen auf die Überlebenszeit wurde die Cox-Regression durchgeführt. Hoch- und höchstsignifikante Effekte wurden durch Aufnahme der verschiedenen Kovarianten gezeigt. Die Signifikanz und die Hazard-Funktion $\text{Exp}(B)$ für die Verblendkunststoffe sind in Tabelle 13 und für den Prothesenkunststoff in Tabelle 14 zu sehen.

Tabelle 13 – Signifikanz und Hazard-Funktion der Variablen der Überlebenszeit von Prüfkörper beim Verblendkunststoff

Verblendkunststoff		
Variable	Signifikanz	Exp(B)
Visio.link	$p < 0,001$,069
Pekk bond	$p < 0,001$,212
Plasma	$p = 0,005$,708
Plasma+Visio.link	$p < 0,001$,093
Plasma+pekk bond	$p < 0,001$,173
Opaker	$p < 0,001$,269
Thermolast	$p = 0,006$	1,232

Bei der Hazard-Funktion für die mit Verblendkunststoff verblendeten Gruppen wurde festgestellt, dass jede Art der Oberflächenaktivierung mit einer höheren Überlebenswahrscheinlichkeit einhergeht als die Gruppen ohne Oberflächenaktivierung. Genauso wirkte sich das Auftragen von Opaker positiv auf die Wahrscheinlichkeit einer längeren Überlebenszeit aus. Die künstliche, thermische Alterung mittels Thermocycler bringt niedrigere Überlebenswahrscheinlichkeiten mit sich, als die reine künstliche Alterung im Wasserbad für 24 Stunden.

Bei Hazard-Funktion für die mit Prothesenkunststoff verblendeten Gruppen kam raus, dass jede Art der Oberflächenaktivierung, bis auf die Oberflächenaktivierung mittels kaltem Plasma, mit einer höheren Überlebenswahrscheinlichkeit einhergeht als die Gruppen ohne Oberflächenaktivierung. Auch das Auftragen von Opaker wirkte sich negativ auf die Überlebenswahrscheinlichkeit aus. Es wurden zudem niedrigere Überlebenswahrscheinlichkeiten für die thermische Alterung im Thermocycler als für reine künstliche Alterung im Wasserbad festgestellt.

Tabelle 14 – Signifikanz und Hazard-Funktion der Variablen der Überlebenszeit von Prüfkörper beim Prothesenkunststoff

Prothesenkunststoff		
Variable	Signifikanz	Exp(B)
Visio.link	$p < 0,001$,187
Pekk bond	$p = 0,008$,635
Plasma	$p = 0,012$	1,550
Plasma+Visio.link	$p < 0,001$,103
Plasma+pekk bond	$p < 0,001$,241
Opaker	$p < 0,001$	2,758
Thermolast	$p = 0,001$	1,439

6. Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der untersuchten Abhängigkeit der Oberflächenaktivierung, des Opakers, des Kunststoffes und der Alterung in Bezug auf die Nullhypothesen diskutiert.

Es wurde beobachtet, dass die durchschnittlichen Festigkeitswerte zwischen Restaurationsmaterial und Zahnschmelz im Zugversuch zwischen 20 – 28 MPa liegen und es ab einer Verbundfestigkeit von 26 MPa zu Schmelzausrissen kommt [226, 227]. Ähnliches Verhalten wurde im Scherversuch bei Werten zwischen 27 MPa und 35 MPa festgestellt [228-230]. Um das adhäsive Versagen der Restauration zu vermeiden, sollte der Verbund zwischen Adhäsivsystem und Restaurationsmaterial höher sein als der Verbund zur Zahnhartsubstanz. Somit wird die gesamte Verbundfestigkeit durch den Verbund zur Zahnhartsubstanz beziehungsweise durch die Eigenfestigkeit des Schmelzes limitiert.

Bei den mit fließfähigem Kunststoff verblendeten Gruppen kamen die höchsten Verbundfestigkeitswerte bei denen mit Plasma, visio.link und Opaker vorbehandelten Gruppen, sowohl mit (35,2 MPa) als auch ohne thermische Alterung (32,6 MPa) vor. Es wurde sogar eine Steigerung der Verbundfestigkeit nach 10.000 thermischen Zyklen festgestellt. Das Phänomen der steigenden Festigkeit nach der künstlichen Alterung wurde schon in anderen Studien erkannt [231] und mit Nachpolymerisation erklärt [232]. Unter den Gruppen ohne thermische Alterung war zu erkennen, dass die mit visio.link ohne (29,3 MPa) und mit Opaker (28,7 MPa), sowie die mit Plasma, pekk bond und Opaker (28,0 MPa) vorbehandelten Gruppen keine signifikante Unterschiede aufweisen. Nach der thermischen Alterung wurde wiederum bei der mit visio.link und Opaker vorbehandelten Gruppe (26,7 MPa) kein statistisch signifikanter Unterschied erkannt. Diese Ergebnisse spiegelten sich auch in der Bruchbildanalyse wieder, da es nur bei den oben genannten Gruppen zu kohäsiven Frakturen im Kunststoff kam. Das weist darauf hin, dass der Verbund stärker war als die Eigenfestigkeit des Verblendkomposites.

Die höchsten Verbundfestigkeitswerte unter den mit stopfbarem Kunststoff verblendeten Gruppen erreichte die mit Plasma, visio.link und Opaker vorbehandelte Gruppe nach der künstlichen Alterung im Thermolastwechsler (26,0 MPa). Auch hier ergab die Untersuchung die steigende Festigkeit im Vergleich zu der gleich vorbehandelten Gruppe ohne Thermolastwechsel. Unter den Gruppen ohne künstliche thermische Alterung erreichten die höchsten Werte die mit Plasma, pekk bond und Opaker (24,4 MPa), beziehungsweise die mit

visio.link und Opaker vorbehandelte Gruppe (24,4 MPa). Hier kam bei der Bruchbildanalyse raus, dass die kohäsiven Brüche in Zusammenhang mit hohen Verbundfestigkeitswerten zu sehen sind. Allerdings sind die meisten (11) kohäsiven Brüche bei der mit Plasma, pekk bond und Opaker vorbehandelten Gruppe nach der thermischen Alterung zu bemerken, wobei die Festigkeitswerte dieser Gruppe (17,5 MPa) signifikant niedriger sind als die der Gruppe mit den höchsten Verbundfestigkeitswerten. Auch wurden kohäsive Brüche bei anderen Gruppen mit signifikant niedrigeren Festigkeitswerten beobachtet (13,8 MPa bzw. 7,97 MPa). Da es sich jeweils um einen kohäsiven Bruch handelt, geht man von einem bei der Herstellung des Prüfkörpers entstandenen Fehlers aus, wie einer Luftblase im Verblendkomposit, welche eine Schwächung des Materials bewirken kann.

Die höheren Festigkeitswerte beim fließfähigen DMA-basierten Verblendkunststoff im Vergleich zum stopfbaren DMA-basierten Kunststoff hängen wahrscheinlich mit der Viskosität des Materials bzw. mit Größe und Anzahl der Füllkörper im jeweiligen Kunststoff zusammen. Die stopfbaren Materialien verfügen über eine bessere mechanische Adaptation unter Druck, die fließfähigen Materialien benetzen die Oberfläche des Gerüstmaterials leichter. Auch wird behauptet, dass die niedrigmolekularen Materialien leichter mit der Oberfläche interagieren können und dies dank der besseren Penetration in das Gerüstmaterial zur stärkeren mikromechanischen Retention und deswegen auch zu höheren Werten führen kann.

Bei den mit Prothesenkunststoff verblendeten Gruppen erreichten die mit visio.link und Opaker (41,2 MPa), sowie die mit Plasma, visio.link und Opaker vorbehandelten Gruppen, sowohl mit (37,5 MPa) als auch ohne thermische Vorbelastung (37,6 MPa), die höchsten Werte. Interessant ist die Beobachtung, dass alle ohne Opaker vorbehandelten mit Prothesenkunststoff verblendeten Gruppen zu signifikant höheren Festigkeitswerten führten als gleich vorbehandelte Gruppen, die mit dem stopfbaren Kunststoff verblendet wurden. Bei drei der vier ohne Opaker vorbehandelten Gruppen, die mit fließfähigem Kunststoff verblendet wurden, war dies ebenso der Fall. Das lässt sich mit dem guten Verbund zwischen der PEKK-Oberfläche zu Methylmethacrylaten erklären, die in einem PMMA-Kunststoff reichlich vorhanden sind. Bei den DMA-basierten Kunststoffen muss eine Bindung zu MMA-basierten Bondings geschaffen werden. Das wird als eine Schwachstelle im Vergleich zu MMA-basierten Kunststoffen angesehen, bei welchen dieser Verbund zu DMA nicht geschaffen werden muss. Deshalb erreicht MMA-basierter Kunststoff höhere Verbundfestigkeitswerte als die DMA-basierten Kunststoffe.

Es wurde nur ein kohäsiver Bruch unter den mit Prothesenkunststoff verblendeten Gruppen beobachtet, nämlich bei der Gruppe mit den höchsten Verbundfestigkeitswerten nach der thermischen Alterung. Dies weist auf eine hohe Eigenfestigkeit des Prothesenkunststoffs und auf eine gute Hydrolysebeständigkeit des Verbunds auch bei der thermischen Alterung hin.

Allgemein wird somit bei den Gruppen mit höheren Verbundfestigkeitswerten ein höherer Anteil an kohäsiven Brüchen beobachtet, was auch mit anderen Studien übereinstimmt [12, 58, 233].

Somit lässt sich die Nullhypothese, dass die unterschiedliche Oberflächenaktivierung keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit hat, widerlegen.

In der momentan verfügbaren Literatur gibt es nach bestem Wissen des Autors noch keine Vergleichsuntersuchung zur Verbundfestigkeit von PEKK zu einem Verblend- oder Prothesenkunststoff. Allerdings wird davon ausgegangen, dass anhand der sehr ähnlichen Eigenschaften zu PEEK tendenziell vergleichbare Ergebnisse für PEKK zu erwarten sind. Es wurde Verbundfestigkeit von einem mittels Befestigungskomposit (Multilink Automix, Ivoclar Vivadent) geklebten Aufbaukomposit (Multicore Flow, Ivoclar Vivadent) zum amorphen und kristallinen PEKK sowie zum glasfaserverstärkten PEEK untersucht. Es zeigte sich, dass PEEK (bis zu 23,6 MPa) höhere Verbundfestigkeitswerte aufweist als kristalliner (bis zu 17,8 MPa) sowie amorpher (bis zu 16,3 MPa) PEKK [19]. Der Versuch ergab bei PEEK stark variierende Werte. Die Kombination aus einem mechanischen und einem chemischen Verbund hat sich bei diesem Werkstoff bewährt. Die höchsten Festigkeiten (bis zu 69,0 MPa) wurden erzielt, wenn die Werkstoffoberfläche korundgestrahlt, mit visio.link vorbehandelt und mit Sinfony (3M) verblendet wurde [12]. Einige Untersuchungen zeigen nach dem Ätzzvorgang mit konzentrierter Schwefelsäure bei PEEK eine sehr günstige Oberflächenrauigkeit [11, 16, 21, 126]. Allerdings ist das Ätzen mit hochprozentiger (98 %) Schwefelsäure sowohl am Patientenstuhl als auch im zahntechnischen Labor sehr gefährlich und daher kaum möglich [126] und wurde deshalb in dieser Untersuchung nicht angewandt.

Es wurde weiterhin festgestellt, dass die höchsten Werte unter den mit stopfbarem Verblendkunststoff verblendeten Gruppen signifikant kleiner sind als die höchsten Festigkeitswerte von derer mit den weiteren beiden Kunststoffen verblendeten Gruppen. Das gilt für Gruppen sowohl mit als auch ohne thermische Vorbelastung. Auch wurde festgestellt, dass die Verwendung unterschiedlicher Kunststoffarten bei gleicher Vorbehandlungsart von Prüfkörpern vor der thermischen Alterung bei acht und nach der thermischen Alterung sogar

bei neun von zehn unterschiedlichen Vorbehandlungsarten zu signifikanten Unterschieden untereinander führte. Der Grund dafür können die im Prothesenkunststoff reichlich vorhandene Methylmethacrylat-Gruppen sein, die mit PEKK-Werkstoff eine sehr gute Verbindung eingehen [11-13, 18, 59, 127].

Folglich lässt sich auch die Nullhypothese, dass die Kunststoffart keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit hat, ablehnen.

Es war zu beobachten, dass die höchsten Festigkeitswerte immer in Kombination mit visio.link und Opaker entstehen. Unter den Gruppen nach der Thermolastalterung ist es bei allen drei Kunststoffen die Kombination aus Plasma, visio.link und Opaker. Ohne Thermolastalterung lassen sich die höchsten Werte entweder bei der Kombination von visio.link und Opaker oder von Plasma, visio.link und Opaker beobachten. Beim PEEK-Werkstoff wurde nachgewiesen, dass sich mit einem PETIA- und Methylmethacrylat-haltigen Adhäsivsystem ein adäquater Verbund herstellen lässt [11-13, 18, 59, 127].

Eines der Probleme beim Haftverbund von Polymeren ist ihre geringe Oberflächenspannung [234]. Eine Oberflächenvorbehandlung mit kaltem Plasma erhöht die Oberflächenspannung, führt somit zu einer besseren Benetzbarkeit des Materials und zur Verbesserung des Haftverbunds [18, 95]. Eine Plasmabehandlung basiert auf einem ionisierten Gas mit positiven und negativen Ladungen, die mit der Materialoberfläche reagieren. Diese freien Radikale beeinflussen die Oberfläche des Materials auf vier verschiedene Weisen: Abtrag des Materials, Oberflächenreinigung, Mikroätzen und Oberflächenaktivierung [234]. Allerdings zeigen Studien auch, dass eine Plasmavorbehandlung unterschiedliche Effekte auf unterschiedliche Materialien hat [234]. Zum einen wurde kein Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit bei PMMA-basierten CAD/CAM-Blanks beobachtet [95], zum anderen eine Erhöhung der Rauigkeitswerte beim PEEK [18]. Die Oberfläche wird mittels Plasma aktiviert, indem bei einigen Polymeren funktionelle Gruppen wie C=O oder –OH gebildet werden [90]. Die Aktivierung dieser funktionellen Gruppen kann zur Bildung von starken kovalenten Bindungen führen. Es zeigte sich ebenso, dass eine Plasmabehandlung auch einen negativen Einfluss auf die Verbundfestigkeit haben kann [18, 95]. Die vorliegende Untersuchung ergab unter den mit Plasma vorbehandelten Gruppen bei der mit fließfähigem Kunststoff verblendeten Gruppe nach thermischer Alterung signifikant höhere, bei der mit stopfbarem Kunststoff und mit Prothesenkunststoff verblendeten Gruppe jeweils nach thermischer Alterung, signifikant niedrigere Festigkeitswerte. Unter den Gruppen ohne thermische Alterung wurden keine Unterschiede in der Verbundfestigkeit beobachtet, im

Vergleich zu den Gruppen ohne Oberflächenaktivierung. Plasmavorbehandlung in Kombination mit visio.link zeigt allerdings bei allen drei Verblendmaterialien die höchsten Verbundfestigkeitswerte nach der thermischen Alterung. Dies weist auf eine sehr gute Hydrolysestabilität dieser Kombination von Vorbehandlung hin. Nach der Plasmavorbehandlung führt eine zusätzliche Schicht aus einem MMA-haltigen Adhäsivsystem zu sehr guten Ergebnissen. Jedoch wird bei allen drei Verblendmaterialien, außer mit visio.link, kein signifikanter Unterschied zur Vorbehandlung ohne Plasma festgestellt. Bei pekk bond handelt es sich jedoch auch um ein MMA-haltiges Adhäsivsystem. Dieses System führt in Kombination mit Plasma nur initial bei der mit stopfbarem Kunststoff verblendeten Gruppe zu befriedigenden Ergebnissen, sprich zu keinem signifikanten Unterschied zur Gruppe mit den höchsten Werten. Visio.link enthält das Lösungsmittel PETIA. Die Untersuchungen bezüglich der Verbundfestigkeit von PEEK berichten darüber, dass die Adhäsivsysteme mit DMA, MMA und PETIA zu den höchsten Verbundfestigkeiten führen [11-13, 18, 59, 127]. Auch in der vorliegenden Untersuchung stellte sich heraus, dass unter den mit Verblendkunststoffen verblendeten Gruppen die zusätzliche Plasmavorbehandlung vor dem Auftragen von Opaker, bis auf bei der mit fließfähigem Kunststoff verblendeten Gruppe nach der thermischen Alterung keinen signifikanten Unterschied im Vergleich zu den Gruppen ohne Plasmavorbehandlung aber mit Opaker aufweist. Bei der mit fließfähigem Kunststoff verblendeten Gruppe nach thermischer Alterung führt Plasma zu höheren Festigkeitswerten. Beim Prothesenkunststoff verursacht die zusätzliche Plasmavorbehandlung vor dem Auftragen von Opaker initial keinen signifikanten Unterschied, nach der thermischen Alterung sogar sind sogar niedrigere Werte als bei den ohne Plasma vorbehandelten Gruppen zu erkennen. Die erhöhten Werte bei der Kombination von MMA-basierten Adhäsivsystemen und Plasma können mit der Generierung von funktionellen polaren Gruppen auf der PEKK-Oberfläche durch das Luft-Plasmagerät erklärt werden. Diese liefern zusätzliche Bindungsstellen für die Adhäsivsysteme. Somit sind erhöhte Interaktionen und Festigkeitswerte zu erwarten.

Obwohl Opaker primär für die Optimierung der Farbe der Kronen- und Brückengerüste entwickelt und benutzt wurde, kann dieser auch der Verbesserung der Verbundeigenschaften dienen [14]. Unter den mit Verblendkunststoff verblendeten Prüfkörpern zeigt jede Gruppe, die zusätzlich mit Opaker vorbehandelt wurde, höhere Festigkeitswerte als die ohne Opaker – davon weisen beim fließfähigen Verblendkunststoff 50% der Gruppen sowohl mit als auch ohne Thermolastalterung einen statistisch signifikanten Unterschied auf. Beim stopfbaren Verblendkunststoff wurden bei 75% der Gruppen ohne thermische Alterung signifikant

höhere Festigkeitswerte festgestellt, wenn diese zusätzlich mit Opaker vorbehandelt wurden. Bei den Gruppen nach der thermischen Alterung kam dies bei allen Gruppen heraus. Diese Beobachtung deckt sich mit einer früheren Untersuchung, in der sich eine zusätzliche Schicht Opaker positiv auf die Verbundfestigkeit zwischen PEEK und Verblendkunststoff auswirkte. In vier der fünf Gruppen mit den höchsten Festigkeitswerten wurde Opaker aufgetragen [14]. Bei den mit Prothesenkunststoff verblendeten Gruppen lassen sich höhere Verbundfestigkeitswerte nach dem zusätzlichen Auftragen von Opaker nur bei der mit visio.link vorbehandelten Gruppe erkennen. Interessant ist die Erkenntnis, dass bei allen anderen Vorbehandlungsarten das Auftragen von Opaker, im Vergleich zur gleichen Vorbehandlungsart ohne Opaker, niedrigere Verbundfestigkeitswerte lieferte. Der Grund dafür können wieder die im Prothesenkunststoff reichlicher als im Opaker vorhandenen Methylmethacrylat-Gruppen sein, die zu einer besseren Festigkeit führen.

Somit lässt sich die Nullhypothese, dass Opaker keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit hat, widerlegen.

Beim Vergleich mit anderen Studien muss die Art der künstlichen Alterung betrachtet werden. Bei den meisten Untersuchungen wurde das Mundhöhlenmilieu durch Lagerung im Wasserbad oder im Thermolastwechselbad simuliert. Oft wird eine Kombination aus diesen beiden Verfahren benutzt. Beim ersteren werden die Prüfkörper im destillierten Wasser in einem Inkubator bei einer konstanten Temperatur, meistens bei 37 °C, für eine bestimmte Zeit gelagert. Im Thermolastwechselbad werden die Prüfkörper abwechselnd in Wasserbäder mit Temperaturen zwischen 5 °C und 55 °C getaucht. Bei den Verbundfestigkeitsmessungen zwischen PEEK und Verblendkunststoffen wurden die Prüfkörper unterschiedlich lang im Wasserbad gelagert und/ oder thermisch mit einer unterschiedlichen Anzahl an thermischen Zyklen gealtert. In einer Untersuchung wurden die Scherversuche durchgeführt, nachdem die Prüfkörper entweder 90 Tage lang im destillierten Wasser gelagert oder mit 12.000 Zyklen zwischen 5 °C und 55 °C thermisch gealtert wurden. Dabei wurden die Prüfkörper je zwei Minuten in jedes dieser unterschiedlich temperierten Wasserbäder gehalten [14]. Bei der nächsten Untersuchung wurden die Prüfkörper auf die Zugfestigkeit geprüft, nachdem sie 60 Tage im Wasserbad gelagert und anschließend mit 5.000 thermischen Zyklen im Thermolast gealtert wurden. Dabei betrug die Zeit in jedem Wasserbad 20 Sekunden [13]. Auch wurden in einer Studie die Prüfkörper ausschließlich im Wasserbad für entweder 24 Stunden oder 60 Tage gealtert [11], in einer anderen Studie entweder initial für 24 Stunden im Wasserbad gelagert oder mit 10.000 thermischen Zyklen gealtert. Auch hier wurden die Prüfkörper 20

Sekunden lang in jedes der unterschiedlich warmen Wasserbäder (5 °C/ 55 °C) gehalten [12]. Kern et al. haben die Verbundfestigkeit zwischen PEEK und einem Kunststoff für provisorischen Zahnersatz mit einem Zugversuch geprüft. Dabei wurden die Prüfkörper entweder 3 Tage im Wasserbad bei 37 °C gelagert oder 150 Tage im Wasserbad gelagert und zusätzlich mit 37.500 thermischen Zyklen gealtert, wobei die Prüfkörper 30 Sekunden lang in jedes der Bäder gehalten wurden [127]. In unserer Untersuchung wurden 50% der Prüfkörper für 24 Stunden bei 37 °C im Wasserbad gelagert, die nächsten 50% wurden zusätzlich mit 10.000 thermischen Zyklen belastet. Dabei wurden die Prüfkörper für je 20 Sekunden in die Wasserbäder mit 5 °C bzw. 55 °C gehalten. Die Verbundfestigkeitswerte sind zwischen den mit fließfähigem Kunststoff verblendeten Gruppen mit der gleichen Oberflächenvorbehandlung nach der Alterung im Thermolast, bis auf die mit Plasma, visio.link und Opaker vorbehandelte Gruppe, immer kleiner als ohne Alterung im Thermolast. Darunter wurden bei drei Gruppen signifikante Unterschiede festgestellt. Die mit stopfbarem Kunststoff verblendeten Prüfkörper zeigen ein ähnliches Verhalten: Hier kam aber nur bei zwei Gruppen ein signifikant niedrigerer Wert nach der Thermolastalterung raus. Bei der mit Plasma, visio.link und Opaker vorbehandelte Gruppe wurde nach der Thermolastalterung, genauso wie dieselbe Gruppe, die mit fließfähigem Kunststoff verblendet wurde, eine Steigerung der Festigkeit dokumentiert. Dieses Phänomen lässt sich mit einer Nachpolymerisation erklären [12, 166]. Bei den mit Prothesenkunststoff verblendeten Prüfkörpern lässt sich bei der Gruppe ohne Oberflächenaktivierung und ohne Opaker eine Steigerung der Festigkeit nach der Alterung im Thermocycler beobachten. Alle anderen Gruppen wiesen eine Senkung der Festigkeit nach dem thermischen Alterungsprozess auf – bei zwei Gruppen sogar mit einem signifikanten Unterschied.

Somit lässt sich die Nullhypothese, dass die künstliche Alterung im Thermolast keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit hat, widerlegen.

Oberflächenrauigkeit ist für die Oberflächenvergrößerung und somit für die Verbesserung der Retention von großer Bedeutung. Die Literatur bietet eine Vielzahl an unterschiedlichen Methoden, die bei verschiedenen Studien verwendet wurden. Eine Untersuchung beobachtete höhere PEEK-Rauigkeitswerte beim Auftragen von 98-prozentiger Schwefelsäure als beim Korundstrahlen mit 50µm großen Partikeln [61]. Auch die Überlegenheit von Korundstrahlen mit 110 µm großen gegenüber 50 µm großen Partikeln in Bezug auf die Oberflächenrauigkeit wurde festgestellt [126]. Es kamen höchste Werte der Oberflächenrauigkeit nach Korundstrahlen mit 110 µm großen Partikeln heraus [11, 16,

126]. Obwohl die Vorbehandlung mit 98-prozentiger Schwefelsäure zu den höchsten Festigkeitswerten führte [16, 126], ist diese Art der Vorbehandlung sowohl im zahntechnischen Labor als auch am Patientenstuhl sehr schwierig umzusetzen und wurde deshalb in der vorliegenden Untersuchung nicht durchgeführt. Die PEKK-Prüfkörperoberfläche wurde in dieser Untersuchung fünf Sekunden lang in einem 45°-Winkel zur Oberfläche mit 110 µm in einem Abstand von 1 cm korundgestrahlt. Die statistische Auswertung zeigt allerdings, dass es zu höchst signifikanten Unterschieden zwischen den Rauigkeiten einzelner PEKK-Prüfkörper nach dem Korundstrahlen kommt. Der Grund dafür kann die manuelle Verarbeitung und Herstellung der Prüfkörper sein. Da der ganze Prozess des Korundstrahlens per Hand durchgeführt wurde, kann es zu unterschiedlichen Abweichungen kommen. Zum Beispiel der Abstand oder der Winkel zur Prüfkörperoberfläche könnte leicht voneinander abweichen, was in der Folge zu unterschiedlichen Rauigkeitswerten führen kann. Auch die Abstrahlungszeit der Oberflächen könnte leicht divergieren.

Die Hypothese, dass das Korundstrahlen zu gleichen Rauigkeitswerten der Oberfläche führt, lässt sich damit auch widerlegen.

Das Auftragen von Opaker führt zu höchst signifikanten Unterschieden zwischen den Oberflächenrauigkeitswerten der einzelnen Gruppen. Dies kann an der manuellen Verarbeitung dieses Vorgangs liegen. Unterschiedliche Mengen von Opaker könnten unter Umständen mit dem Pinsel auf die Oberfläche aufgetragen worden sein. Somit entsteht die Möglichkeit, dass es zu unterschiedlichen Schichtstärken mit ungleichem Oberflächenrelief kommt.

Die Hypothese, dass das Auftragen von Opaker zu gleichen Rauigkeitswerten führt, kann abgelehnt werden.

Weiterhin wurde festgestellt, dass 75% der Gruppen signifikant kleinere Oberflächenrauigkeitswerte nach Auftragen von Opaker aufweisen als nach Korundstrahlen. Da die Oberflächenrauigkeit wichtig für die Oberflächenvergrößerung und die mechanische Retention ist, geht man davon aus, dass beim Auftragen von Opaker und somit der Glättung der Oberfläche die chemische Bindung von Opaker zum Komposit eine sehr wichtige Rolle spielt.

Die Hazard-Funktion (Exp(B)) der Cox-Regression bei den Verblendkunststoffen zeigte, dass die verschiedenen Arten der Oberflächenaktivierung die Überlebenswahrscheinlichkeit im

Vergleich zur Kontrollgruppe ohne Oberflächenaktivierung erhöhen. Auch das Auftragen von Opaker dient der Erhöhung der Überlebensrate ($\text{Exp(B)} = 0,269$). Negativ auf die Überlebenswahrscheinlichkeit wirkte sich bei den Verblendkunststoffen nur die Alterung im Thermocycler aus ($\text{Exp(B)} = 1,232$). Es lässt sich erkennen, dass visio.link ($\text{Exp(B)} = 0,187$), pekk bond ($\text{Exp(B)} = 0,635$), Plasma in Kombination mit visio.link ($\text{Exp(B)} = 0,103$) und Plasma in Kombination mit pekk bond ($\text{Exp(B)} = 0,241$) die Überlebenswahrscheinlichkeit bei den mit Prothesenkunststoff verblendeten Prüfkörpern erhöhen. Die Oberflächenaktivierung mit kaltem Plasma ($\text{Exp(B)} = 1,550$), sowie das Auftragen von Opaker ($\text{Exp(B)} = 2,758$) und die künstliche Alterung im Thermocycler ($\text{Exp(B)} = 1,439$) waren die Kovarianten, die eine niedrigere Überlebenswahrscheinlichkeit zeigten.

Es lassen sich signifikante Unterschiede bei den Rauigkeitswerten der korundgestrahlten PEKK-Oberflächen beobachten. Auch die Menge der auf die korundgestrahlte Oberfläche aufgetragenen Materialien, wie visio.link, pekk bond oder Opaker, ließ sich schwierig kontrollieren. Obwohl die Behandlungszeit mit dem Plasmagerät und dessen Abstand zur PEKK-Oberfläche konstant sein sollte, wurde dies auch manuell durchgeführt, was zu unterschiedlichen Werten führen kann. Mögliche unterschiedliche Mengen des aufgetragenen Opakers führen zudem zu einem ungleichen Oberflächenrelief. Bei einer eher welligen Oberfläche hat der Kunststoff eine Möglichkeit durch die unebene Oberfläche über die Hülsenränder hinaus zu gelangen. Vor allem beim stopfbaren Verblendkomposit und beim Prothesenkunststoff ist dieses Risiko hoch. Je nach Viskosität kann sich somit die Verbundfläche vergrößern, was zu einer Verfälschung der Daten führen könnte.

Die künstliche Alterung erfolgte in dieser Untersuchung zum einen mittels Lagerung für 24 Stunden in einem 37 °C warmen Wasserbad. Die Hälfte der Prüfkörper jeder Vorbehandlungsart wurde zum anderen zusätzlich 10.000 Zyklen in einem Thermolastwechsel zwischen 5 °C und 55 °C ausgesetzt. Dies soll einem Jahr Tragedauer entsprechen. Thermocycling zwischen 5 °C und 55 °C ist kein standardisiertes Verfahren, wurde aber in diversen Untersuchungen benutzt, bei denen die Anzahl der Zyklen variierte [12, 211-213]. Da es auf diesem Gebiet keine Normen und Standards gibt, ist der Vergleich der gemessenen Werte zwischen verschiedenen Untersuchungen schwierig. Die künstliche Alterung beeinflusst den Verbund bzw. die Materialien auf verschiedene Art und Weise. Da die Kompositmaterialien bei der Polymerisation schrumpfen, kann durch die Wasserlagerung, abhängig von der Polarität des Materials, durch die hygroskopische Expansion diese teilweise oder sogar ganz ausgeglichen werden [235, 236]. Allerdings kann eine zu starke Expansion zu

Rissen führen [11]. Ebenso können die mechanischen Eigenschaften verändert werden, wie zum Beispiel eine Erniedrigung des E-Moduls [235, 236]. Beim Thermolastwechselbad kann es zu Spannungen und damit zur Ermüdung der Materialien an der Verbundfläche durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten kommen [98, 121, 237]. Allerdings ist die Polymerisation der Kunststoffe von der Kettenreaktion der freien Radikale abhängig, welche wiederum logarithmisch von der Temperatur abhängt. Somit erhöht sich bei erhöhter Temperatur auch die Reaktionsgeschwindigkeit [166]. Dadurch kann es zu einer Nachpolymerisation kommen, welche sich positiv auf die Verbundfestigkeit auswirken kann [12].

Die Verbundfestigkeit wurde in dieser Untersuchung mit einem Makrozugversuch getestet. Diese Art von Versuchen muss auch kritisch betrachtet werden. Hierbei sind Normen und Standards zum Vergleich der Werte notwendig, bis dato gibt es allerdings kein Standardverfahren, welches für alle Materialien geeignet wäre. Die Kontaktfläche bei einem Zugversuch sollte immer gleich sein – diese variiert allerdings bei unterschiedlichen Untersuchungen [11, 19]. Je größer die Kontaktfläche, desto inhomogener werden die Spannungen verteilt [194, 197, 198]. Spröde Materialien neigen zum frühen Bruch außerhalb der Verbundfläche und somit ist diese Versuchsart für viele keramische Materialien nicht geeignet. In diesem Fall müssen die Scherversuche zum Einsatz kommen. Dabei handelt es sich aber um unterschiedlich gerichtete Kräfte und unterschiedlich verteilte Spannungen und somit sind diese nur bedingt vergleichbar. Auch die Vorschubgeschwindigkeit beim Durchführen dieser Versuche muss beachtet werden. Bei einem axialen Zugversuchstest hat laut Literaturangaben die Geschwindigkeit keinen signifikanten Einfluss auf die Verbundfestigkeit. Bei einem Scherversuch hingegen hat sie Einfluss sowohl auf die Verbundfestigkeitswerte, als auch auf die Bruchmuster [198, 238-240]. Bei einem Zugversuch muss zudem immer die Mindestschichtstärke der Prüfkörper beachtet werden. Diese soll mindestens 3 mm betragen, um der Verbiegung des Materials im Laufe des Tests vorzubeugen [241].

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Studie untersuchte die Verbundfestigkeit von dem mit unterschiedlichen Materialien verblendeten Werkstoff PEKK mittels Zugversuche. Als Verblendmaterialien wurden zwei verschiedene Arten von Verblendkompositen und ein Prothesenkunststoff verwendet. 1200 Prüfkörper wurden hergestellt, anschließend wurde die Oberfläche der Prüfkörper mit einer Siliziumcarbid-Schleifolie (Grit 1200, Struers A/S) unter Wasserkühlung in einer automatischen Poliermaschine (Tegramin-20, Struers A/S) poliert, 5 Sekunden lang in einem 45°-Winkel zur Oberfläche mit 110 µm in einem Abstand von 1 cm korundgestrahlt und randomisiert in folgende Gruppen eingeteilt:

- i) keine Oberflächenaktivierung (n = 240)
- ii) Visio.link (n = 240)
- iii) pekk bond (n = 240)
- iv) kalte Plasmavorbehandlung (n = 240)
- v) kalte Plasmavorbehandlung und Visio.link (n = 120)
- vi) kalte Plasmavorbehandlung und pekk bond (n = 120)

Die Hälfte jeder Gruppe von i) bis iv) wurde anschließend mit Opaker beschichtet, bei Gruppe v) und vi) wurde auf jede PEKK-Oberfläche eine Schicht Opaker aufgetragen. Die somit entstandenen Gruppen wurden jeweils mit einem Verblendmaterial verblindet und in zwei Gruppen eingeteilt:

1. 37 °C-Wasserbad in einem Inkubator (HERACell 150, Thermo Scientific, Waltham, USA) für 24 Stunden
2. 37 °C-Wasserbad in einem Inkubator (HERACell 150, Thermo Scientific) für 24 Stunden, danach 10.000 Zyklen im Thermolastwechsler zwischen 5 und 55 °C

Es folgten der Zugversuch und eine lichtmikroskopische Untersuchung der Bruchflächen.

Die statistische Auswertung erfolgte mittels des Kruskal-Wallis-, Mann-Whitney-U- und Wilcoxon-Rang-Tests. Außerdem wurden die Ciba-Geigy-Tabellen, Kaplan-Meier-Lebenszeitanalyse und die Cox-Regression benutzt. Das Signifikanzniveau wurde auf $\alpha = 0.05$ festgesetzt.

8. Schlussfolgerung

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass das Verkleben von PEKK bei passender Vorbehandlung zufriedenstellende Ergebnisse mit sich bringt. Dabei schien die Zusammensetzung von Adhäsivsystemen von höchster Bedeutung zu sein. Initial wurden die höchsten Werte beim fließfähigen Verblendkunststoff nach Vorbehandlung mit kaltem Plasma, visio.link und Opaker gemessen – beim stopfbaren Verblendkunststoff war das die Kombination aus visio.link und Opaker, bzw. aus kaltem Plasma, pekk bond und Opaker. Beim Prothesenkunststoff wurden initial die höchsten Werte nach der Vorbehandlung mit visio.link und Opaker gemessen. Die höchsten Verbundfestigkeiten nach der künstlichen Alterung im Thermolastwechselbad brachte bei allen drei Verblendmaterialien die Vorbehandlung mit kaltem Plasma, visio.link und Opaker mit sich. Es wird behauptet, dass der sich im visio.link befindende Inhaltstoff PETIA die PEKK-Oberfläche anlöst und somit die MMA in diese besser hineinquellen können und einen stabileren Verbund zu anderen Kunststoffen verursachen. Obwohl die verwendete künstliche Alterung versucht, die klinische Situation zu simulieren, ist die Aussagekraft dieser Untersuchung limitiert. Es sind weitere in-vitro Studien, unter anderem in einem Kausimulator mit der Realität entsprechenden Konstruktionen, notwendig. In der klinischen Anwendung ändert sich die Belastung der Materialien, deshalb sind ebenso klinische in-vivo Untersuchungen notwendig, um die Aussagen dieser Untersuchung zu bestätigen.

9. Literaturverzeichnis

- 1) Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials* 2007; 28: 4845-69.
- 2) Wimmer T, Huffmann AM, Eichberger M, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Two-body wear rate of PEEK, CAD/CAM resin composite and PMMA: Effect of specimen geometries, antagonist materials and test set-up configuration. *Dent Mater* 2016; 32: e127-36.
- 3) Pham VT. Pekkton® - A new high-performance polymer. *Dental Technologies, US Edition* 2014; 109: 28 - 32.
- 4) Tetelman ED, Babbush CA. A new transitional abutment for immediate aesthetics and function. *Implant Dent* 2008; 17: 51 - 8.
- 5) Toth JM, Wang M, Estes BT, Scifert JL, Seim HB 3rd, Turner AS. Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications. *Biomaterials* 2006; 27: 324-34.
- 6) Pemberton MA, Lohmann BS. Risk Assessment of residual monomer migrating from acrylic polymers and causing Allergic Contact Dermatitis during normal handling and use. *Regul Toxicol Pharmacol* 2014; 69: 467-75.
- 7) May R. Polyetheretherketones. In: Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JJ, editor. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley and Sons; 1988. p. 313-20.
- 8) Domininghaus H. *Resin materials and its properties*. 6 ed. Berlin/Heidelberg: Springer; 2005.
- 9) Neitzel M. *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*: Hanser; 2004.
- 10) *Werkstoffbroschüre Ketron und Oxpekk*. Polytron Kunststofftechnik GC. Bad Homburg: GC Germany; 2011.
- 11) Stawarczyk B, Jordan P, Schmidlin PR, Roos M, Eichberger M, Gernet W, Keul C. PEEK surface treatment effects on tensile bond strength to veneering resins. *J Prosthet Dent* 2014; 112: 1278 - 88.
- 12) Stawarczyk B, Keul C, Beuer F, Roos M, Schmidlin PR. Tensile bond strength of veneering resins to PEEK: impact of different adhesives. *Dent Mater J* 2013; 32: 441 - 8.
- 13) Keul C, Liebermann A, Schmidlin PR, Roos M, Sener B, Stawarczyk B. Influence of PEEK surface modification on surface properties and bond strength to veneering resin composites. *J Adhes Dent* 2014; 16: 383 - 92.
- 14) Rosentritt M, Preis V, Behr M, Sereno N, Kolbeck C. Shear bond strength between veneering composite and PEEK after different surface modifications. *Clin Oral Invest* 2015; 19: 739 - 44.
- 15) Taufall S, Eichberger M, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Fracture load and failure types of different veneered polyetheretherketone fixed dental prostheses. *Clin Oral Invest* 2016.
- 16) Schmidlin PR, Stawarczyk B, Wieland M, Attin T, Hämmerle CH, Fischer J. Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK. *Dent Mater* 2010; 26: 553 - 9.
- 17) Sproesser O, Schmidlin PR, Uhrenbacher J, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. Effect of sulfuric acid etching of polyetheretherketone on the shear bond strength to resin cements. *J Adhes Dent* 2014; 16: 465 - 72.

- 18) Stawarczyk B, Bähr N, Beuer F, Wimmer T, Eichberger M, Gernet W, Jahn D, Schmidlin PR. Influence of plasma pretreatment on shear bond strength of self-adhesive resin cements to polyetheretherketone. *Clin Oral Investig* 2014; 18: 163 - 70.
- 19) Fuhrmann G, Steiner M, Freitag-Wolf S, Kern M. Resin bonding to three types of polyaryletherketones (PAEKs)-durability and influence of surface conditioning. *Dent Mater* 2014; 30: 357-63.
- 20) Williams DF, McNamara A, Turner RM. Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications. *J Mat Sci Letters* 1987: 188-90.
- 21) Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos, M, Schmidlin PR. Polyetheretherketone - a suitable material for fixed dental prostheses? *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2013; 101: 1209 - 16.
- 22) Stawarczyk B, Ender A, Trottmann A, Özcan M, Fischer J, Hämmerle CH. Load-bearing capacity of CAD/CAM milled polymeric three-unit fixed dental prostheses: effect of aging regimens. *Clin Oral Invest* 2012; 16: 1669 - 77.
- 23) Blankenstein F. Alternative Prothesenbasiskunststoffe für Allergiker, Phobiker, Ästheten und Mikrostomiepatienten. *Zahntech Mag* 2012; 16: 180-7.
- 24) Tannous F, Steiner M, Shahin R, Kern M. Retentive forces and fatigue resistance of thermoplastic resin clasps. *Dent Mater* 2012; 28: 273-8.
- 25) Santing HJ, Meijer HJ, Raghoobar GM, Özcan M. Fracture strength and failure mode of maxillary implant-supported provisional single crowns: a comparison of composite resin crowns fabricated directly over PEEK abutments and solid titanium abutments. *Clin Implant Dent Relat Res* 2012; 14: 882 - 9.
- 26) Bitter M, Schweiger J, Pho-Duc JM, Stawarczyk B. Retentionskräfte von Teleskop- und Konuskronen - eine Literaturübersicht Quintessenz *Zahntech* 2015; 27: 1068 - 83.
- 27) Holzer N, Roggendorf HC, Faber FJ. Examinations with PEEK-polymer as a telescopic-crown material. *Dent Mater* 2014; 30, Supplement 1: e52-e3.
- 28) Salamone JC. *Polymeric Materials Encyclopedia*: Taylor & Francis; 1996.
- 29) Rigby RB. Polyetheretherketone. Margolis JM, editor. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1985.
- 30) Skinner HB. Composite technology for total hip arthroplasty. *Clin Orthop Relat Res* 1988; 235: 224-36.
- 31) Attwood TE, Dawson, PC, Freeman, JL, Hoy, LRJ, Rose, JB, Staniland PA. Synthesis and properties of polyaryletherketones. *Polymer* 1981; 22: 1096-103.
- 32) Yang J. Part I: Synthesis of aromatic polyketones via soluble precursors derived from bis(a-Aminonitrile)s: Virginia State University; 1998.
- 33) Rose JB, Staniland PA, inventorUS Patent 4,320,2241982.
- 34) Bonner WH, inventorUS Patent 3,065,205. USA1962.
- 35) Goodman I, McIntyre JE, Russell, W, inventorW. Brit. Patent 971,2271964.
- 36) Brugel E, inventorUS Patent 4,987,171. USA1991.
- 37) Clendinning R, Kelsey D, Botkin J, Winslow P, Yousefi M, Cotter R, Matzner R, Kwiatkowski G. Polyarylether ketone (PAEK) Block and chain-extended copolymers. *Macromolecules* 1993; 9: 2361-5.
- 38) Jansons V, Gors, HC, inventorPCT Int. Appl. 84 / 038911984.
- 39) Jansons V, Gors HC, Moore S, Reamey RH, Becker P, inventorUS Patent 4,816,5561987.
- 40) Fukawa I, Tanabe T. Formation of Aromatic Polyetherketone and Trans-Etherification of Aromatic Polyetherketone. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1993; 31: 535 - 46.
- 41) Gay F, Brunette C, inventorUS Patent 4,816,5561989.

- 42) Devaux J, Delimoy D, Daoust D, Legras R, Mercier JP, Strazielle C, Nield E. On the molecular weight determination of a poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK). *Polymer* 1985; 26: 1994 - 2000.
- 43) Marks BM, inventorUS Patent 3,441,5381964.
- 44) Rose JB, inventorEuropean Patent 63, 8741983.
- 45) International ASTM. Active Standard ASTM F2820.
- 46) Arvai R. Das neue Hochleistungspolymer Pekkton® ivory – eine Werkstoffklasse für sich. *Quintessenz Zahntech* 2014; 40: 1454 - 64.
- 47) Stawarczyk B, Eichberger M, Uhrenbacher J, Wimmer T, Edelhoff D, Schmidlin PR. Three-unit reinforced polyetheretherketone composite FDPs: influence of fabrication method on load-bearing capacity and failure types. *Dent Mater J* 2015; 34: 7-12.
- 48) Keilig L, Katzenbach A, Weber A, Stark H, Bourauel C. Biomechanische Untersuchung eines Hochleistungspolymer für den Ersatz in der dentalen Prothetik. *Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomechanik (DGfB)*; Ulm2013.
- 49) Converse GL, Conrad TL, Merrill CH, Roeder RK. Hydroxyapatite whisker-reinforced polyetherketoneketone bone ingrowth scaffolds. *Acta Biomater* 2010; 6: 856 - 63.
- 50) Moore R, Beredjiklian P, Rhoad R, Theiss S, Cuckler J, Ducheyne P, Baker DG. A comparison of the inflammatory potential of particulates derived from two composite materials. *J Biomed Mater Res* 1997; 34: 137 - 47.
- 51) Keilig L, Katzenbach A, Weber A, Ottersbach K, Brune M, Stark H, Bourauel C. Dauerlastuntersuchung an Kronen aus einem Hochleistungspolymer. *63 Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Prothetische Zahnmedizin und Biomaterialien (DGPro)*; Aachen2014.
- 52) Keilig L, Katzenbach A, Weber A, Stark H, Bourauel C. Fatigue testing of crowns made from a high performance polymer. *23rd Meeting of the European Association of Osseointegration*; Rome2014.
- 53) Keilig L, Stark H, Bourauel C. Biomechanics of Three- and Four-Unit-Bridges Made of Different Framework Materials – A Numerical Study. *23rd Meeting of the European Association of Osseointegration*; Rome2014.
- 54) Alsadon O, Wood D, Patrick D, Copponnex T, Pollington S. Structural Integrity of Poly-Ether-Ketone-Ketone (PEKK) Based Bi-layered Molar Crowns. *The British Society for Oral and Dental Research (BSODR) Annual Meeting*; Cardiff2015.
- 55) Copponnex T, DeCarmine A. Reevaluating Thermoplastics. *European Medical Device Manufacturer* 2009: 26 - 7.
- 56) Passia N, Ghazal M, Kern M. Long-term retention behaviour of resin matrix attachment systems for overdentures. *J Mech Behav Biomed Mater* 2016; 57: 88 - 94.
- 57) Alsadon O, Wood D, Patrick D, Copponnex T, Pollington S. Evaluation of the Optical Properties of PEKK Based Restorations. *IADR*; Boston2015.
- 58) Hallmann L, Mehl A, Sereno N, Hämmerle CHF. The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments. *Applied Surface Science* 2012; 258: 7213-8.
- 59) Uhrenbacher J, Schmidlin PR, Keul C, Eichberger M, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. The effect of surface modification on the retention strength of polyetheretherketone crowns adhesively bonded to dentin abutments. *J Prosthet Dent* 2014; 112: 1489 - 97.
- 60) Zhou L, Qian Y, Zhu Y, Liu H, Gan K, Guo J. The effect of different surface treatments on the bond strength of PEEK composite materials. *Dent Mater* 2014; 30: e209-15.
- 61) Silthampitag P, Chaijareenont P, Tattakorn K, Banjongprasert C, Takahashi H, Arksornnukit M. Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK. *Dent Mater J* 2016; 35: 668-74.

- 62) Hoffmann C, Berganza C, Zhang J. Cold Atmospheric Plasma: methods of production and application in dentistry and oncology. *Medical gas research* 2013; 3: 21.
- 63) Smitha T, Chaitanya Babu N. Plasma in Dentistry: An Update. *IJDA* 2010; 2: 210-14.
- 64) Deng S, Ruan R, Mok CK, Huang G, Lin X, Chen P. Inactivation of *Escherichia coli* on almonds using nonthermal plasma. *Journal of food science* 2007; 72: M62-6.
- 65) Deilmann M, Halfmann H, Bibinov N, Wunderlich J, Awakowicz P. Low-pressure microwave plasma sterilization of polyethylene terephthalate bottles. *Journal of food protection* 2008; 71: 2119-23.
- 66) Fridman G, Friedman G, Gutsol A, Shekhter AB, Vasilets VN, Fridman A. *Applied Plasma Medicine. Plasma Processes Polym* 2008; 5: 503-33.
- 67) Moreau M, Orange N, Feuilloley MG. Non-thermal plasma technologies: new tools for bio-decontamination. *Biotechnology advances* 2008; 26: 610-7.
- 68) Morrison JCF, inventor. *Electrosurgical method and apparatus for initiating an electrical discharge in an inert gas flow*. US Patent No. 4,040,426. USA1977.
- 69) Farin G, Grund KE. Technology of argon plasma coagulation with particular regard to endoscopic applications. *Endoscopic surgery and allied technologies* 1994; 2: 71-7.
- 70) Priya Arjunan K, Morss Clyne A. Hydroxyl Radical and Hydrogen Peroxide are Primarily Responsible for Dielectric Barrier Discharge Plasma-Induced Angiogenesis. *Plasma Processes Polym* 2011; 8: 1154-64.
- 71) Chiper AS, Chen W, Mejlholm O, Dalgaard P, Stamate E. Atmospheric pressure plasma produced inside a closed package by dielectric barrier discharge in Ar/CO₂ for bacterial inactivation of biological samples. *Plasma Sources Sci Technol* 2001; 20: 10.
- 72) Schütze A, Jeong JY, Babayan SE, Park J, Selwyn GS, Hicks RF. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *IEEE Trans Plasma Sci* 1998; 26: 1685.
- 73) Laroussi M, Lu X. Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications. *Appl Phys Lett* 2005; 87: 113902.
- 74) Foster JE, Weatherford B, Gillman E, Yee B. Underwater operation of a DBD plasma jet. *Plasma Sources Sci T* 2010; 19: 025001.
- 75) Zhang J, Sun J, Wang D, Wang X. A novel cold plasma jet generated by atmospheric dielectric barrier capillary discharge. *Thin Solid Films* 2006; 506–507: 404-8.
- 76) Singh S, Chandra R, Tripathi S, Rahman H, Tripathi P, Jain A. The bright future of dentistry with cold plasma – Review. *J Dent Med Sci* 2014; 13: 6-13.
- 77) Goree J, Liu B, Drake D, Stoffels E. Killing of *S. mutans* bacteria using a plasma needle at atmospheric pressure. *IEEE Trans Plasma Sci* 2006; 34: 1317-24.
- 78) Morris AD, McCombs GB, Akan T, Hynes W, Laroussi M, Tolle SL. Cold plasma technology: bactericidal effects on *Geobacillus stearothermophilus* and *Bacillus cereus* microorganisms. *Journal of dental hygiene : JDH / American Dental Hygienists' Association* 2009; 83: 55-61.
- 79) Yang B, Chen J, Yu Q, Li H, Lin M, Mustapha A, et al. Oral bacterial deactivation using a low-temperature atmospheric argon plasma brush. *J Dent* 2011; 39: 48-56.
- 80) Mahasneh A, Darby M, Tolle SL, Hynes W, Laroussi M, Karakas E. Inactivation of *Porphyromonas gingivalis* by Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma. *Plasma Med* 2011; 1: 191-204.
- 81) Kang SK, Choi MY, Koo IG, Kim PY, Kim Y, Kim GJ, et al. Reactive hydroxyl radical-driven oral bacterial inactivation by radio frequency atmospheric plasma. *Appl Phys Lett* 2011; 98: 143702.
- 82) Jiang C, Chen M-T, Gorur A, Schaudinn C, Jaramillo DE, Costerton JW, et al. Nanosecond Pulsed Plasma Dental Probe. *Plasma Process Polym* 2009; 6: 479-83.

- 83) Lu X, Cao Y, Yang P, Xiong Q, Xiong Z, Xian Y, et al. An RC Plasma Device for Sterilization of Root Canal of Teeth. *IEEE Trans Plasma Sci* 2009; 37: 668-73.
- 84) Li Y. Tooth bleaching using peroxide-containing agents: current status of safety issues. *Compend Contin Educ Dent* 1998; 19: 783-6.
- 85) Lee HW, Kim GJ, Kim JM, Park JK, Lee JK, Kim GC. Tooth bleaching with nonthermal atmospheric pressure plasma. *Journal of endodontics* 2009; 35: 587-91.
- 86) Lee HW, Nam SH, Mohamed A-AH, Kim GC, Lee JK. Atmospheric Pressure Plasma Jet Composed of Three Electrodes: Application to Tooth Bleaching. *Plasma Process Polym* 2010; 7: 274-80.
- 87) Nam SH, Lee HW, Cho SH, Lee JK, Jeon YC, Kim GC. High-efficiency tooth bleaching using non-thermal atmospheric pressure plasma with low concentration of hydrogen peroxide. *J Appl Oral Sci* 2013; 21: 265-70.
- 88) Kumar Ch S, Sarada P, Reddy Ch S, Reddy MS, Dsv N. Plasma torch toothbrush a new insight in fear free dentistry. *Journal of clinical and diagnostic research : JCDR* 2014; 8: Ze07-10.
- 89) Ritts AC, Li H, Yu Q, Xu C, Yao X, Hong L, et al. Dentin surface treatment using a non-thermal argon plasma brush for interfacial bonding improvement in composite restoration. *Eur J Oral Sci* 2010; 118: 510-6.
- 90) Yavirach P, Chaijareenont P, Boonyawan D, Pattamapun K, Tunma S, Takahashi H, et al. Effects of plasma treatment on the shear bond strength between fiber-reinforced composite posts and resin composite for core build-up. *Dent Mater J* 2009; 28: 686-92.
- 91) Chen M, Zhang Y, Sky Driver M, Caruso AN, Yu Q, Wang Y. Surface modification of several dental substrates by non-thermal, atmospheric plasma brush. *Dent Mater* 2013; 29: 871-80.
- 92) Jha S, Bhowmik S, Bhatnagar N, Bhattacharya NK, Deka U, Iqbal HMS, et al. Experimental investigation into the effect of adhesion properties of PEEK modified by atmospheric pressure plasma and low pressure plasma. *Journal of Applied Polymer Science* 2010; 118: 173-9.
- 93) Schmidlin PR, Eichberger M, Stawarczyk B. Glycine: A potential coupling agent to bond to helium plasma treated PEEK? *Dental Materials* 2016; 32: 305-10.
- 94) Stawarczyk B, Thrun H, Eichberger M, Roos M, Edelhoff D, Schweiger J, et al. Effect of different surface pretreatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs. *J Prosthet Dent* 2015; 114: 666-73.
- 95) Liebermann A, Keul C, Bahr N, Edelhoff D, Eichberger M, Roos M, et al. Impact of plasma treatment of PMMA-based CAD/CAM blanks on surface properties as well as on adhesion to self-adhesive resin composite cements. *Dent Mater* 2013; 29: 935-44.
- 96) Valittu P, Sevelius C. Resin-bonded, glass fiber-reinforced composite fixed partial dentures. *J Prosthet Dent* 2000; 84: 413 - 8.
- 97) Ozcan M, Vallittu PK. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater* 2003; 19: 725 - 31.
- 98) Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosthet Dent* 2003; 89: 268 - 74.
- 99) Örtengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter I. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehabil* 2001; 28: 1106-15.
- 100) Palmer D, Barco M, Billy E. Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. *J Prosthet Dent* 1992; 67: 325-7.
- 101) Harrison A, Moores GE. Influence of abrasive particle size and contact stress on the wear rate of dental restorative materials. *Dent Mater* 1985; 1: 15-8.

- 102) AlJehani YA, Baskaradoss JK, Geevarghese A, AlShehry MA, Vallittu PK. Shear bond strength between alumina substrate and prosthodontic resin composites with various adhesive resin systems. *BMC Oral Health* 2015; 15: 55.
- 103) Minami H, Tanaka T. History and current state of metal adhesion systems used in prosthesis fabrication and placement. *J Oral Sci* 2013; 55: 1 - 7.
- 104) Muratomi R, Kamada K, Taira Y, Higuchi S, Watanabe I, Sawase T. Comparative study between laser sintering and casting for retention of resin composite veneers to cobalt-chromium alloy. *Dent Mater J* 2013; 32: 939-45.
- 105) Sunitha N, Ariga P, Jain AR, Philip JM. An In vitro Evaluation of Flexural Bond Strength of Indirect Composites Fused to Metal. *J Indian Prosthodont Soc* 2013; 13: 122-7.
- 106) Choo SS, Huh YH, Cho LR, Park CJ. Effect of metal primers and tarnish treatment on bonding between dental alloys and veneer resin. *J Adv Prosthodont* 2015; 7: 392-9.
- 107) Mazurat RD, Pesun S. Resin-metal bonding systems: a review of the Silicoating and Kevloc systems. *J Can Dent Assoc* 1998; 64: 503-7.
- 108) Sorensen JA, Kang SK, Avera SP. Porcelain-composite interface microleakage with various porcelain surface treatments. *Dent Mater* 1991; 7: 118-23.
- 109) Jensen ME, Sheth JJ, Tolliver D. Etched-porcelain resin-bonded full-veneer crowns: in vitro fracture resistance. *Compendium* 1989; 10: 336-8, 40-1, 44-7.
- 110) Latta MA, Barkmeier WW. Approaches for intraoral repair of ceramic restorations. *Compend Contin Educ Dent* 2000; 21: 635-9, 42-4; quiz 46.
- 111) Semmelmann JO, Kulp PR. Silane bonding porcelain teeth to acrylic. *J Am Dent Assoc* 1968; 76: 69 - 73.
- 112) Jochen DG, Caputo AA. Composite resin repair of porcelain denture teeth. *J Prosthet Dent* 1977; 38: 673-9.
- 113) Wolf DM, Powers JM, O'Keefe KL. Bond strength of composite to porcelain treated with new porcelain repair agents. *Dent Mater* 1992; 8: 158-61.
- 114) Ferrando JM, Graser GN, Tallents RH, Jarvis RH. Tensile strength and microleakage of porcelain repair materials. *J Prosthet Dent* 1983; 50: 44-50.
- 115) Kern M, Thompson VP. Bonding to glass infiltrated alumina ceramic: adhesive methods and their durability. *J Prosthet Dent* 1995; 73: 240-9.
- 116) Sadoun M, Asmussen E. Bonding of resin cements to an aluminous ceramic: a new surface treatment. *Dent Mater* 1994; 10: 185-9.
- 117) Kern M, Thompson VP. Sandblasting and silica-coating of dental alloys: volume loss, morphology and changes in the surface composition. *Dent Mater* 1993; 9: 151-61.
- 118) Ozcan M, Alkumru HN, Gemalmaz D. The effect of surface treatment on the shear bond strength of luting cement to a glass-infiltrated alumina ceramic. *Int J Prosthodont* 2001; 14: 335-9.
- 119) Madani M, Chu FC, McDonald AV, Smales RJ. Effects of surface treatments on shear bond strengths between a resin cement and an alumina core. *J Prosthet Dent* 2000; 83: 644-7.
- 120) Derand P, Derand T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. *Int J Prosthodont* 2000; 13: 131-5.
- 121) Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater* 1998; 14: 64-71.
- 122) Wegner SM, Kern M. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. *J Adhes Dent* 2000; 2: 139-47.
- 123) Ito Y, Okawa T, Fukumoto T, Tsurumi A, Tatsuta M, Fujii T, et al. Influence of atmospheric pressure low-temperature plasma treatment on the shear bond strength between zirconia and resin cement. *J Prosthodont Res* 2016.

- 124) Hallmann L, Ulmer P, Lehmann F, Wille S, Polonskyi O, Johannes M, et al. Effect of surface modifications on the bond strength of zirconia ceramic with resin cement resin. *Dent Mater* 2016.
- 125) Hallmann L, Ulmer P, Wille S, Polonskyi O, Kobel S, Trottenberg T, et al. Effect of surface treatments on the properties and morphological change of dental zirconia. *J Prosthet Dent* 2016; 115: 341-9.
- 126) Stawarczyk B, Ilie N. Verblendung und Befestigung von PEEK-basierten Restaurationen – eine aktuelle Übersicht. *ZMK* 2014; 30.
- 127) Kern M, Lehmann F. Influence of surface conditioning on bonding to polyetheretherketon (PEEK). *Dent Mater* 2012; 28: 1280-3.
- 128) Janda R. Verblendkunststoffe. Eichner K, Kappert HF, editors. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; 2005.
- 129) Jun SK, Kim DA, Goo HJ, Lee HH. Investigation of the correlation between the different mechanical properties of resin composites. *Dent Mater J* 2013; 32: 48 - 57.
- 130) Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J Dent Res* 2011; 90: 402 - 16.
- 131) Ferracane JL. Resin composite–state of the art. *Dent Mater* 2011; 27: 29 - 38.
- 132) Hellwig E, Klimek J, Attin T. Einführung in die Zahnerhaltung: Dt. Zahnärzte-Verlag; 2009.
- 133) Ludwig K. Werkstoffkunde der Verblendkunststoffe. *Quintessenz Zahntech* 1997; 23: 683 - 92.
- 134) Moszner N, Salz U. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science* 2001; 26: 535-76.
- 135) ISO. DIN ISO 4049: Zahnheilkunde - Polymerbasierende Restaurationsmaterialien. 2009.
- 136) Janda R. Kunststoffverbundsysteme - Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung. Weinheim: VCH; 1990.
- 137) Venhoven BA, de Gee AJ, Werner A, Davidson CL. Influence of filler parameters on the mechanical coherence of dental restorative resin composites. *Biomaterials* 1996; 17: 735 - 40.
- 138) Bagis YH, Rueggeberg FA. Effect of post-cure temperature and heat duration on monomer conversion of photo-activated dental resin composite. *Dent Mater* 1997; 13: 228 - 32.
- 139) Cesar PF, Miranda Jr WG, Braga RR. Influence of shade and storage time on the flexural strength, flexural modulus, and hardness of composites used for indirect restorations. *J Prosthet Dent* 2001; 86: 289 - 96.
- 140) Reich SM, Petschelt A, Wichmann M, Frankenberger R. Mechanical properties and three-body wear of veneering composites and their matrices. *J Biomed Mater Res A* 2004; 69: 65-9.
- 141) Reinhard JW, Boyer DB, Stephens NH. Effect of secondary curing on indirect posterior composite resins. *Oper Dent* 1994; 19: 217 - 20.
- 142) Eldiwany M, Friedl KH, Powers JM. Color stability of light-cured and post-cured composites. *Am J Dent* 1995; 8: 179 - 81.
- 143) Yamaga T, Sato Y, Akagawa Y, Taira M, Wakasa K, Yamaki M. Hardness and fracture toughness of four commercial visible light-cured composite resin veneering materials. *J Oral Rehabil* 1995; 22: 857 - 63.
- 144) Kullmann W. Grundlagen zahnärztlicher Restaurationskunststoffe. In: Kullmann W, editor. *Atlas der Zahnerhaltung mit Glas-Ionomer-Zementen und Komposit-Kunststoffen* München Wien: Hanser; 1990.
- 145) Ernst CP, Willershausen B. Eine aktuelle Standortbestimmung zahnärztlicher Füllungskomposite. *ZM online* 2003; Fortbildungsteil 1.

- 146) Condon JR, Ferracane JL. In vitro wear of composite with varied cure, filler level, and filler treatment. *J Dent Res* 1997; 76: 1405 - 11.
- 147) Li Y, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA. Effect of filler content and size on properties of composites. *J Dent Res* 1985; 64: 1396 - 401.
- 148) Technisches Datenblatt anaxblend Paste. In: GmbH ad, editor. Stuttgart 2014.
- 149) Technisches Datenblatt anaxblend Flow. In: GmbH ad, editor. Stuttgart 2014.
- 150) Kappert HF, Eichner K. *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*. 1. Grundlagen und Verarbeitung: Thieme; 2005.
- 151) Kawano F, Ohguri T, Ichikawa T, Matsumoto N. Influence of thermal cycles in water on flexure strength of laboratory processed composite resin. *J Oral Rehabil* 2001; 28: 703 - 7.
- 152) Fischer J, Roeske S, Stawarczyk B, Hämmerle Ch. Investigations in the correlation between Martens hardness and flexural strength of composite resin restorative materials. *Dent Mater J* 2010; 29: 188 - 92.
- 153) Stawarczyk B, Egli R, Roos M, Ozcan M, Hammerle CH. The impact of in vitro aging on the mechanical and optical properties of indirect veneering composite resins. *J Prosthet Dent* 2011; 106: 386-98.
- 154) Matsumura H, Nakamura M, Tanoue N, Atsuta M. Clinical evaluation of an urethane tetramethacrylate-based composite material as a prosthetic veneering agent. *J Oral Rehabil* 2000; 27: 846 - 52.
- 155) Yap AU, Wee KE, Teoh SH, Chew CL. Influence of thermal cycling on OCA wear of composite restoratives. *Oper Dent* 2001; 26: 349 - 56.
- 156) Mohan M, Shey Z, Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK, Munisamy S, Janal M. Color changes of restorative materials exposed in vitro to cola beverage. *Pediatr Dent* 2008; 30: 309 - 16.
- 157) Ruyter IE, Nilner K, Moller B. Color stability of dental composite resins for crowns and bridge veneers. *Dent Mater* 1987; 3: 246 - 51.
- 158) Rueggeberg FA, Margeson DH. The effect of oxygen inhibition on an unfilled/filled composite system. *J Dent Res* 1990; 69: 1652-8.
- 159) Imazato S, Tarumi H, Kobayashi K, Hiraguri H, Oda K, Tsuchitani Y. Relationship between the degree of conversion and internal discoloration of light-activated composite. *Dent Mater J* 1995; 14: 23-30.
- 160) Setz J, Engel E. In vivo color stability of resin-veneered telescopic dentures: a double blind pilot study. *J Prosthet Dent* 1997; 77: 486-91.
- 161) Rosentritt M, Esch J, Behr M, Leibrock A, Handel G. In vivo color stability of resin composite veneers and acrylic resin teeth in removable partial dentures. *Quintessence Int* 1998; 29: 517-22.
- 162) Douglas RD. Color stability of new-generation indirect resins for prosthodontic application. *J Prosthet Dent* 2000; 83: 166-70.
- 163) Nakazawa M. Color stability of indirect composite materials polymerized with different polymerization systems. *J Oral Sci* 2009; 51: 267-73.
- 164) Han L, Okamoto A, Fukushima M, Okiji T. Evaluation of physical properties and surface degradation of self-adhesive resin cements. *Dent Mater J* 2007; 26: 906-14.
- 165) Piwowarczyk A, Lauer HC, Sorensen JA. In vitro shear bond strength of cementing agents to fixed prosthodontic restorative materials. *J Prosthet Dent* 2004; 92: 265-73.
- 166) Burtscher P. Stability of radicals in cured composite materials. *Dent Mater* 1993; 9: 218-21.
- 167) Keul C, Liebermann A, Roos M, Uhrenbacher J, Stawarczyk B, Ing D. The effect of ceramic primer on shear bond strength of resin composite cement to zirconia: a function of water storage and thermal cycling. *J Am Dent Assoc* 2013; 144: 1261-71.
- 168) McCabe JF, Walls AWG. *Applied Dental Materials*. 9th ed. Oxford: Wiley; 2013.

- 169) Standardization IOF. ISO 20795: Dentistry — Base polymers. 2013.
- 170) Lung CY, Darvell BW. Minimization of the inevitable residual monomer in denture base acrylic. *Dent Mater* 2005; 21: 1119-28.
- 171) Jerolimov V, Krhen J, Besić J. The role of residual monomer in PMMA powder and methods of polymerization in the finding of residual monomer in poly(methylmethacrylate) denture base. *Acta Stomatol Croat* 1991; 25: 17 - 23.
- 172) Ivkovic N, Božovic D, Ristic S, Mirjanic V, Jankovic O. The residual monomer in dental acrylic resin and its adverse effects. *Contemp Mat* 2013; 4: 84 - 91.
- 173) Rashid H, Sheikh Z, Vohra F. Allergic effects of the residual monomer used in denture base acrylic resins. *Eur J Dent* 2015; 9: 614 - 9.
- 174) Anderson JN. *Applied Dental Materials*. 5th ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications; 1976.
- 175) Douglas WH, Bates JF. The determination of residual monomer in polymethylmethacrylate denture base resins. *J Mater Sci* 1978; 13: 2600 - 4.
- 176) Pfeiffer P, Rosenbauer EU. Residual methyl methacrylate monomer, water sorption, and water solubility of hypoallergenic denture base materials. *J Prosthet Dent* 2004; 92: 72 - 8.
- 177) Harrison A, Huggett R. Effect of the curing cycle on residual monomer levels of acrylic resin denture base polymers. *J Dent* 1992; 20: 370 - 4.
- 178) Bural C, Aktaş E, Deniz G, Ünlüçerçi Y, Bayraktar G. Effect of leaching residual methyl methacrylate concentrations on in vitro cytotoxicity of heat polymerized denture base acrylic resin processed with different polymerization cycles. *J Appl Oral Sci* 2011; 19: 306-12.
- 179) Bayraktar G, Guvener B, Bural C, Uresin Y. Influence of polymerization method, curing process, and length of time of storage in water on the residual methyl methacrylate content in dental acrylic resins. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2006; 76: 340-5.
- 180) Masri R, Driscoll C. *Clinical Applications of Digital Dental Technology*: Wiley; 2015.
- 181) Ernst S, Caesar HH. *Die Nichtmetalle*: Verlag Neuer Merkur; 2007.
- 182) Hohmann A, Hielscher W. *Lehrbuch der Zahntechnik: Universalien der Werkstoffkunde, Werkstoffe, Hilfswerkstoffe und Verarbeitungstechniken*. Bd. 3: Quintessenz-Verlag; 1987.
- 183) Dantas LC, da Silva-Neto JP, Dantas TS, Naves LZ, da Neves FD, da Mota AS. Bacterial Adhesion and Surface Roughness for Different Clinical Techniques for Acrylic Polymethyl Methacrylate. *Int J Dent* 2016; 2016: 8685796.
- 184) Zafar MS, Ahmed N. Nanoindentation and surface roughness profilometry of poly methyl methacrylate denture base materials. *Technology and health care : official journal of the European Society for Engineering and Medicine* 2014; 22: 573-81.
- 185) Rao DC, Kalavathy N, Mohammad HS, Hariprasad A, Kumar CR. Evaluation of the surface roughness of three heat-cured acrylic denture base resins with different conventional lathe polishing techniques: A comparative study. *J Indian Prosthodont Soc* 2015; 15: 374-80.
- 186) Blankenstein F. Wissenschaftliche Mitteilung der Deutschen Gesellschaft für zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde (DGZPW): Verwendung thermoplastischer Nylon - Kunststoffe als Prothesenbasismaterial. *ZM* 2009; 99: 42 - 4.
- 187) Bauer W, Rink G. Die Verwendung von Nylon in der zahnärztlichen Prothetik. *Zahnärztl Mitt* 1953; 41: 235 - 7.
- 188) Farrell JH, Hallett GEM. Nylon denture base. *Dent Prac Dent Rec* 1956; 6: 239.
- 189) Stipho HD. Repair of acrylic resin denture base reinforced with glass fiber. *J Prosthet Dent* 1998; 80: 546-50.

- 190) Anthony DH, Peyton FA. Dimensional accuracy of various denture-base materials. *J Prosthet Dent* 1962; 12: 67-81.
- 191) Broering LF, Gooch WM. Technique for the repair of removable partial denture backings. *J Prosthet Dent* 1983; 50: 582-3.
- 192) Sano H, Shono T, Sonoda H, Takatsu T, Ciucchi B, Carvalho R, et al. Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength--evaluation of a micro-tensile bond test. *Dent Mater* 1994; 10: 236-40.
- 193) ISO. DIN ISO 9693 Dentale restaurative Metallkeramiksysteme. Berlin: Beuth-Verlag.
- 194) Della Bona A, van Noort R. Shear vs. tensile bond strength of resin composite bonded to ceramic. *J Dent Res* 1995; 74: 1591-6.
- 195) Braga RR, Meira JB, Boaro LC, Xavier TA. Adhesion to tooth structure: a critical review of "macro" test methods. *Dent Mater* 2010; 26: e38-49.
- 196) El Zohairy AA, Saber MH, Abdalla AI, Feilzer AJ. Efficacy of microtensile versus microshear bond testing for evaluation of bond strength of dental adhesive systems to enamel. *Dent Mater* 2010; 26: 848-54.
- 197) DeHoff PH, Anusavice KJ, Wang Z. Three-dimensional finite element analysis of the shear bond test. *Dent Mater* 1995; 11: 126-31.
- 198) Versluis A, Tantbirojn D, Douglas WH. Why do shear bond tests pull out dentin? *J Dent Res* 1997; 76: 1298-307.
- 199) Pashley DH, Carvalho RM, Sano H, Nakajima M, Yoshiyama M, Shono Y, et al. The microtensile bond test: a review. *J Adhes Dent* 1999; 1: 299-309.
- 200) Betamar N, Cardew G, Van Noort R. The effect of variations in hourglass specimen design on microtensile bond strength to dentin. *J Adhes Dent* 2007; 9: 427-36.
- 201) Armstrong S, Geraldini S, Maia R, Raposo LH, Soares CJ, Yamagawa J. Adhesion to tooth structure: a critical review of "micro" bond strength test methods. *Dent Mater* 2010; 26: e50-62.
- 202) Scherrer SS, Cesar PF, Swain MV. Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dent Mater* 2010; 26: e78-93.
- 203) Pashley DH, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M, Carvalho RM. Adhesion testing of dentin bonding agents: a review. *Dent Mater* 1995; 11: 117-25.
- 204) Heintze SD. Crown pull-off test (crown retention test) to evaluate the bonding effectiveness of luting agents. *Dent Mater* 2010; 26: 193-206.
- 205) Ernst CP, Cohnen U, Stender E, Willershausen B. In vitro retentive strength of zirconium oxide ceramic crowns using different luting agents. *J Prosthet Dent* 2005; 93: 551-8.
- 206) Ernst CP, Wenzl N, Stender E, Willershausen B. Retentive strengths of cast gold crowns using glass ionomer, compomer, or resin cement. *J Prosthet Dent* 1998; 79: 472-6.
- 207) Lenz J, Schwarz S, Schwickerath H, Sperner F, Schafer A. Bond strength of metal-ceramic systems in three-point flexure bond test. *Journal of applied biomaterials : an official journal of the Society for Biomaterials* 1995; 6: 55-64.
- 208) Marxkors R, Meiners H. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde: Dt. Zahnärzte-Verlag, DÄV; 2005.
- 209) Schmitz K, Schulmeyer H. [Determination of the adhesion of dental metal-porcelain bonding systems]. *Das Dental-Labor Le Laboratoire dentaire The Dental laboratory* 1975; 23: 1416-20.
- 210) Shono Y, Terashita M, Shimada J, Kozono Y, Carvalho RM, Russell CM, et al. Durability of resin-dentin bonds. *J Adhes Dent* 1999; 1: 211-8.
- 211) Sezinando A, Perdigao J, Regalheiro R. Dentin bond strengths of four adhesion strategies after thermal fatigue and 6-month water storage. *Journal of esthetic and*

- restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry [et al] 2012; 24: 345-55.
- 212) Baracco B, Fuentes MV, Garrido MA, Gonzalez-Lopez S, Ceballos L. Effect of thermal aging on the tensile bond strength at reduced areas of seven current adhesives. *Odontology / the Society of the Nippon Dental University* 2013; 101: 177-85.
 - 213) De Munck J, Van Landuyt K, Coutinho E, Poitevin A, Peumans M, Lambrechts P, et al. Micro-tensile bond strength of adhesives bonded to Class-I cavity-bottom dentin after thermo-cycling. *Dent Mater* 2005; 21: 999-1007.
 - 214) Kitchens M, Owens BM. Effect of carbonated beverages, coffee, sports and high energy drinks, and bottled water on the in vitro erosion characteristics of dental enamel. *The Journal of clinical pediatric dentistry* 2007; 31: 153-9.
 - 215) Jain P, Nihill P, Sobkowski J, Agustin MZ. Commercial soft drinks: pH and in vitro dissolution of enamel. *General dentistry* 2007; 55: 150-4; quiz 5, 67-8.
 - 216) Stawarczyk B, Sener B, Trottmann A, Roos M, Ozcan M, Hammerle CH. Discoloration of manually fabricated resins and industrially fabricated CAD/CAM blocks versus glass-ceramic: effect of storage media, duration, and subsequent polishing. *Dent Mater J* 2012; 31: 377-83.
 - 217) Arocha MA, Basilio J, Llopis J, Di Bella E, Roig M, Ardu S, et al. Colour stainability of indirect CAD-CAM processed composites vs. conventionally laboratory processed composites after immersion in staining solutions. *J Dent* 2014; 42: 831-8.
 - 218) Liebermann A, Wimmer T, Schmidlin PR, Scherer H, Löffler P, Roos M, et al. Physicomechanical characterization of polyetheretherketone and current esthetic dental CAD/CAM polymers after aging in different storage media. *J Prosthet Dent* 2016; 115: 321-8.e2.
 - 219) Balkenhol M, Mautner MC, Ferger P, Wostmann B. Mechanical properties of provisional crown and bridge materials: chemical-curing versus dual-curing systems. *J Dent* 2008; 36: 15-20.
 - 220) Lauvahutanon S, Takahashi H, Shiozawa M, Iwasaki N, Asakawa Y, Oki M, et al. Mechanical properties of composite resin blocks for CAD/CAM. *Dent Mater J* 2014; 33: 705-10.
 - 221) Vult von Steyrn P. All-ceramic fixed partial dentures. Studies on aluminum oxide- and zirconium dioxide-based ceramic systems. *Swedish dental journal Supplement* 2005: 1-69.
 - 222) Musanje L, Shu M, Darvell BW. Water sorption and mechanical behaviour of cosmetic direct restorative materials in artificial saliva. *Dent Mater* 2001; 17: 394-401.
 - 223) Heintze SD, Albrecht T, Cavalleri A, Steiner M. A new method to test the fracture probability of all-ceramic crowns with a dual-axis chewing simulator. *Dent Mater* 2011; 27: e10-9.
 - 224) Guo J, Tian B, Wei R, Wang W, Zhang H, Wu X, et al. Investigation of the time-dependent wear behavior of veneering ceramic in porcelain fused to metal crowns during chewing simulations. *J Mech Behav Biomed Mater* 2014; 40: 23-32.
 - 225) Amer R, Kurklu D, Johnston W. Effect of simulated mastication on the surface roughness of three ceramic systems. *J Prosthet Dent* 2015; 114: 260-5.
 - 226) Barloi A. Klebeverbundfestigkeit zu Zirkoniumoxidkeramik in Abhängigkeit von Oberflächenkonditionierung und Kompositkleber.: Albrechts-Universität zu Kiel; 2009.
 - 227) Nikolaus FP. Einfluss der Kontamination silanisierter Keramik mit Speichel auf den Verbund mit einem adhäsiven Befestigungsmaterial.: Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.; 2010.
 - 228) Barkmeier WW, Hammesfahr PD, Latta MA. Bond strength of composite to enamel and dentin using Prime & Bond 2.1. *Oper Dent* 1999; 24: 51-6.

- 229) Schneider PM, Messer LB, Douglas WH. The effect of enamel surface reduction in vitro on the bonding of composite resin to permanent human enamel. *J Dent Res* 1981; 60: 895-900.
- 230) Stacey GD. A shear stress analysis of the bonding of porcelain veneers to enamel. *J Prosthet Dent* 1993; 70: 395-402.
- 231) Berry T, Barghi N, Chung K. Effect of water storage on the silanization in porcelain repair strength. *J Oral Rehabil* 1999; 26: 459-63.
- 232) Bahr N, Keul C, Edelhoff D, Eichberger M, Roos M, Gernet W, et al. Effect of different adhesives combined with two resin composite cements on shear bond strength to polymeric CAD/CAM materials. *Dent Mater J* 2013; 32: 492-501.
- 233) Klosa K, Wolfart S, Lehmann F, Wenz HJ, Kern M. The effect of storage conditions, contamination modes and cleaning procedures on the resin bond strength to lithium disilicate ceramic. *J Adhes Dent* 2009; 11: 127-35.
- 234) Liston EM. Plasma Treatment for Improved Bonding: A Review. *The Journal of Adhesion* 1989; 30: 199-218.
- 235) Cattani-Lorente MA, Dupuis V, Payan J, Moya F, Meyer JM. Effect of water on the physical properties of resin-modified glass ionomer cements. *Dent Mater* 1999; 15: 71-8.
- 236) Huang C, Kei LH, Wei SH, Cheung GS, Tay FR, Pashley DH. The influence of hygroscopic expansion of resin-based restorative materials on artificial gap reduction. *J Adhes Dent* 2002; 4: 61-71.
- 237) Blatz MB, Sadan A, Martin J, Lang B. In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. *J Prosthet Dent* 2004; 91: 356-62.
- 238) Yamaguchi K, Miyazaki M, Takamizawa T, Tsubota K, Rikuta A. Influence of crosshead speed on micro-tensile bond strength of two-step adhesive systems. *Dent Mater* 2006; 22: 420-5.
- 239) Reis A, de Oliveira Bauer JR, Loguercio AD. Influence of crosshead speed on resin-dentin microtensile bond strength. *J Adhes Dent* 2004; 6: 275-8.
- 240) Hara AT, Pimenta LA, Rodrigues AL, Jr. Influence of cross-head speed on resin-dentin shear bond strength. *Dent Mater* 2001; 17: 165-9.
- 241) Kern M, Thompson V. Eine einfache Versuchsanordnung zur universellen Pruefung des Klebeverbundes im axialen Zugtes. *DEUTSCHE ZAHNARZTLICHE ZEITSCHRIFT* 1993; 48: 769-.

10. Anhang

10.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	– Darstellung verschiedener Darreichungsformen von PAEK in der Zahnmedizin: Presspellets und unterschiedliche CAD/CAM-Rohlinge ...	3
Abbildung 2	– Neutrophile Verdrängungsreaktion bei der Herstellung von PEEK	4
Abbildung 3	– Kondensationsreaktion bei der Herstellung von PEKK	5
Abbildung 4	– Chemische Strukturformel von Polyetherketonketon (PEKK)	7
Abbildung 5	– Schematische Darstellung eines Zugversuchs	21
Abbildung 6	– Schematische Darstellung eines Scherversuchs	22
Abbildung 7	– Schematische Darstellung eines Drei-Punkt-Biegeversuchs	24
Abbildung 8	– Graphische Darstellung der Versuche	28
Abbildung 9	– beidseitig belegte Diamantscheibe, spiralverstärkte Netzscheibe zum Aufbereiten von PEKK-Substraten	31
Abbildung 10	– eingebettete PEKK-Substrate	31
Abbildung 11	– Politur der PEKK-Substrate	32
Abbildung 12	– Korundstrahlen der PEKK-Substrate	33
Abbildung 13	– Oberflächenvorbehandlung von PEKK-Substraten mittels Plasma ...	34
Abbildung 14	– Rauigkeitsmessung	35
Abbildung 15	– mit Verblend- bzw. Prothesenkunststoff abgefüllte Plexiglashülsen ...	36
Abbildung 16	– Querschnitt einer PMMA-Hülse (Angaben in mm)	37
Abbildung 17	– Thermolastwechsler	38
Abbildung 18	– Graphische Darstellung der Bruchbilder	39
Abbildung 19	– Boxplotdiagramm: Verbundfestigkeiten bei unterschiedlich vorbehandelten und mit fließfähigem Verblendkunststoff verblendeten PEKK-Substraten (in MPa)	46
Abbildung 20	– Boxplotdiagramm: Verbundfestigkeiten bei unterschiedlich vorbehandelten und mit stopfbarem Verblendkunststoff verblendeten PEKK-Substraten (in MPa)	46
Abbildung 21	– Boxplotdiagramm: Verbundfestigkeiten bei unterschiedlich vorbehandelten und mit Prothesenkunststoff verblendeten PEKK-Substraten (in MPa)...	47
Abbildung 22	– Überlebensfunktion nach Kaplan und Meier: fließfähiger Verblendkunststoff (Angabe in MPa)	52
Abbildung 23	– Überlebensfunktion nach Kaplan und Meier: stopfbarer Verblendkunststoff (Angabe in MPa)	52
Abbildung 24	– Überlebensfunktion nach Kaplan und Meier: Prothesenkunststoff (Angabe in MPa)	54

10.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	– physikalische Eigenschaften von PEKK und zwei Arten von PEEK (Herstellerangaben)	7
Tabelle 2	– Spezifische Angaben der verwendeten Materialien	28
Tabelle 3	– Anwendung der Materialien entsprechend der Herstellerangaben	30
Tabelle 4	– Median, Minimum (Min), Maximum (Max), Interquartilbereich (IQB), Mittelwert mit Standardabweichung (MW(SD)) und 95% Konfidenzintervall (95% KI) der unterschiedlich vorbehandelten PEKK-Substrate, die mit fließfähigen Kunststoff verblendet wurden	41
Tabelle 5	– Median, Minimum (Min), Maximum (Max), Interquartilbereich (IQB), Mittelwert mit Standardabweichung (MW(SD)) und 95% Konfidenzintervall (95% KI) der unterschiedlich vorbehandelten, mit stopfbarem Kunststoff verblendeten PEKK-Substrate	43
Tabelle 6	– Median, Minimum (Min), Maximum (Max), Interquartilbereich (IQB), Mittelwert mit Standardabweichung (MW(SD)) und 95% Konfidenzintervall (95% KI) der unterschiedlich vorbehandelten mit einem Prothesenkunststoff verblendeten PEKK-Substrate	44
Tabelle 7	– relative Häufigkeiten und Konfidenzintervalle der unterschiedlich vorbehandelten mit einem fließfähigen Verblendkunststoff verblendeten PEKK-Substrate (Angabe in %)	48
Tabelle 8	– relative Häufigkeiten und Konfidenzintervalle der unterschiedlich vorbehandelten mit einem stopfbaren Verblendkunststoff verblendeten PEKK-Substrate (Angabe in %)	49
Tabelle 9	– relative Häufigkeiten und Konfidenzintervalle der unterschiedlich vorbehandelten mit einem PMMA-Kunststoff verblendeten PEKK-Substrate (Angabe in %)	50
Tabelle 10	– mediane Überlebensrate mit Konfidenzintervall beim fließfähigen Kunststoff	53
Tabelle 11	– mediane Überlebensrate mit Konfidenzintervall beim stopfbaren Kunststoff	54
Tabelle 12	– mediane Überlebensrate mit Konfidenzintervall beim Prothesenkunststoff	55
Tabelle 13	– Signifikanz und Hazard-Funktion der Variablen der Überlebenszeit von Prüfkörper beim Verblendkunststoff	56
Tabelle 14	– Signifikanz und Hazard-Funktion der Variablen der Überlebenszeit von Prüfkörper beim Prothesenkunststoff	57

11. Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei allen, die mich auf dem Weg zu dieser Dissertation unterstützt haben. Insbesondere gilt mein Dank

Frau PD Dr. Stawarczyk, die mir diese Dissertation ermöglicht hat, und mich über die ganze Zeit sehr kompetent, nachhaltig und eloquent beraten hat.

Meinem Chef und Direktor der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik Herrn Prof. Dr. Edelhoff, der die Voraussetzungen für moderne und hochwertige Forschung an der Münchner Zahnklinik schafft, die diese Dissertation erst ermöglicht haben.

Frau Eichberger und Herrn Dr. Erdelt, die mir bei der Durchführung des praktischen Teils stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind.

Meinen Eltern, die mich im ganzen bisherigen Leben unterstützt und mir überhaupt den Weg zu dieser Arbeit möglich gemacht haben.

Zu guter Letzt meinen Kollegen und Freunden für zahlreiche Diskussionen, Hilfeleistungen und ständige Motivation.

Herzlichen Dank!

12. Erklärung an Eides Statt

Ich, Marek Silla, geb. am 04.04.1990 in Presov, erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema

Verbundfestigkeit zwischen Polyetherketonketon und anderen Kunststoffen in der zahnärztlichen Prothetik: Eine in-vitro-Untersuchung

selbständig verfasst, mich außer der angegebenen keiner weiteren Hilfsmittel bedient, und alle Erkenntnisse die aus dem Schrifttum ganz oder annähernd übernommen sind, als solche kenntlich gemacht und nach ihrer Herkunft unter Bezeichnung der Fundstelle einzeln nachgewiesen habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass die hier vorgelegte Dissertation nicht in gleicher oder ähnlicher Form bei einer anderen Stelle zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht wurde.

München, den 05. Mai 2017